Phys. g. Müller
303 lk — (4)2

Phys. g. 303 lK Müller

MÜLLER-POUILLET'S
LEHRBUCH DER PHYSIK
UND METEOROLOGIE

NEUNTE UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE

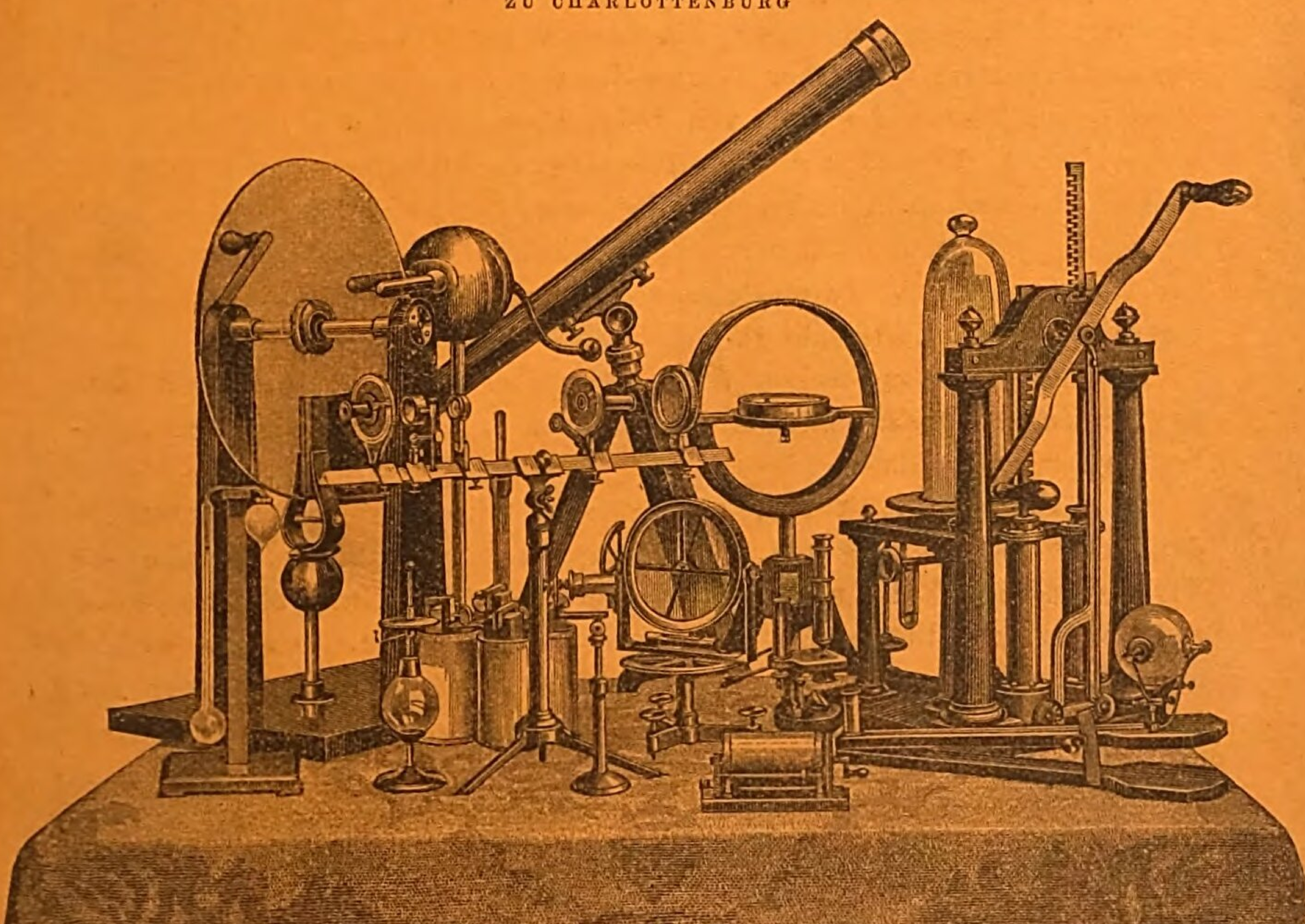
VON

DR. LEOP. PFAUNDLER
PROFESSOR DER PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT GRAZ

2/12

UNTER MITWIRKUNG DES

DR. OTTO LUMMER
KAISERL. PROFESSORS BEI DER PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT
ZU CHARLOTTENBURG



IN DREI BÄNDEN

MIT 2981 ABBILDUNGEN UND 13 TAFELN, ZUM THEIL IN FARBENDRUCK

ZWEITER BAND

ZWEITE ABTHEILUNG

(SCHLUSS DES II. BANDES)

II

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1898

4365

ANKÜNDIGUNG.

Die vorliegende zweite Abtheilung des zweiten Bandes, die Wärmelehre umfassend, wurde vom Verfasser mit wesentlicher Beibehaltung der bisherigen Anordnung fast in allen Theilen neu bearbeitet und nach dem heutigen Stande der Wissenschaft ergänzt. Die umfangreicheren dieser Ergänzungen betreffen insbesondere folgende Materien: Gastheorie von Van der Waals, Gasthermometer, Volumänderung beim Schmelzen, Gefrierpunktserniedrigung und Molekulargewicht, Verflüssigung der Gase, Temperaturfläche von Rittner, Phasenregel von Gibbs, Dampfcalorimeter Stromcalorimeter, specifische Wärme des Wassers, directe Bestimmung der specifischen Wärme der Gase von Joly, thermochemische Bezeichnungen, mechanisches Wärmeäquivalent, Ableitung des Gesetzes von Poisson, umkehrbare und nicht umkehrbare Processe, Gefrierpunktsänderung durch Druck, Wärmeleitung, Wärmestrahlung, Bolometer, Radiophon, Temperatur der Meere und Seen, barometrische Höhenmessung, Windmesser, Aspirationshypsometer, Luftfeuchtigkeit in sanitärer Beziehung.

Da der III. Band schon früher erschienen ist, so findet mit dem Erscheinen der vorliegenden Abtheilung die 9. Auflage des ganzen Lehrbuches ihren Abschluss.

Der Verfasser fühlt sich am Schlusse seiner Arbeit veranlasst, in dankbarer Anerkennung die grosse Sorgfalt hervorzuheben, welche die Verlagshandlung Friedr. Vieweg & Sohn der Ausstattung überhaupt und insbesondere der Illustration des Werkes gewidmet hat. Dasselbe enthält nunmehr im Ganzen nicht weniger als 2981 vorzügliche Abbildungen und 13 zum grösseren Theil in Farbendruck prächtig ausgeführte Tafeln. Diese reichliche Ausstattung möge dazu beitragen, dass das Werk auch künftig seine Aufgabe erfülle, der physikalischen Wissenschaft recht viele Anhänger und Freunde aus weiteren Kreisen zuzuführen und zu erhalten.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

MÜLLER-POUILLET'S

LEHRBUCH DER PHYSIK

UND

METEOROLOGIE

ZWEITER BAND

ZWEITE ABTHEILUNG

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

MÜLLER-POUILLET'S
LEHRBUCH DER PHYSIK
UND
METEOROLOGIE

NEUNTE

UMGEARBEITETE UND VERMEHRTE AUFLAGE

VON

LEOP. PFAUNDLER

DR. DER PHILOSOPHIE, RITTER DES ORDENS DER EISERNEN KRONE III. CLASSE, BESITZER DES GOLDENEN VERDIENSTKREUZES MIT DER KRONE, PROFESSOR DER PHYSIK AN DER UNIVERSITÄT GRAZ, WIRKLICHEM MITGLIEDE DER KAISERL. AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN IN WIEN UND MEHRERER ANDEREN GELEHRTEN GESELLSCHAFTEN

UNTER MITWIRKUNG

DES

DR. OTTO LUMMER

KAISERL. PROFESSORS BEI DER PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN REICHSANSTALT ZU CHARLOTTENBURG

IN DREI BÄNDEN

MIT 2981 ABBILDUNGEN UND 13 TAFELN, ZUM THEIL IN FARBENDRUCK

ZWEITER BAND

ZWEITE ABTHEILUNG

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1898

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

VORREDE

ZUR

ZWEITEN ABTHEILUNG DES ZWEITEN BANDES.

Während die Optik, welche den Inhalt der ersten Abtheilung dieses Bandes bildet, in ihrer ganzen Anlage umgestaltet werden musste, war es bei der Wärmelehre, die in der zweiten Abtheilung zur Darstellung kam, möglich, im Wesentlichen die bisherige Anordnung beizubehalten. Die Aufgabe des Verfassers beschränkte sich demnach darauf, etwa Veraltetes auszuscheiden und durch Neues zu ersetzen, wesentliche Lücken zu ergänzen und die Darstellung, wo es wünschenswerth schien, zu verbessern. Unter den Ergänzungen sind insbesondere die folgenden hervorzuheben: Gastheorie von Van der Waals, Gasthermometer nach der Construction von Chappuis; Volumänderung beim Schmelzen nach den Arbeiten von E. Wiedemann, M. Töpler und Anderen; die Beziehungen zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Molekulargewicht nach den von Raoult und von van 't Hoff entdeckten Gesetzen, sowie der einschlägige Gefrierapparat von E. Beckmann; die neuesten Methoden und Resultate über die Verflüssigung der Gase von Olszewski und von Linde; die Darstellung der Zustandsverhältnisse der Körper durch die Temperaturfläche von Rittner; die Elemente der Phasenregel von Gibbs; die Dampfcalorimeter von Rosenthal, Neesen, Bunsen und Joly; die in der Thermochemie üblichen Bezeichnungen nach Thomsen und Ostwald; eine Zusammenstellung der genauesten Werthe des mechanischen Wärmeäquivalents nach Grätz; eine elementare Ableitung des Poisson'schen Gesetzes nach Alb. Voss; erweiterte Darstellungen der Lehre von den umkehrbaren und nicht umkehrbaren Processen, der Theorie der Gefrierpunktsänderung durch Druck,

der Wärmeleitung und einschlägigen Methoden, der Wärmestrahlung; das Bolometer nach Construction von Lummer und Kurlbaum; das Radiophon. In dem Capitel über Meteorologie wurden eingefügt Paragraphen über die Temperatur der Meere und Seen, über die barometrische Höhenmessung, über Windmesser, über das Aspirationspsychrometer und über die Luftfeuchtigkeit in sanitärer Beziehung. Die eingestreuten Tabellen wurden revidirt und die Zahlenwerthe, wo nöthig, durch neuere genauere ersetzt. Auch wurde die Anzahl der Illustrationen entsprechend vermehrt.

Niemand kennt und empfindet besser als der Verfasser die vielfachen Lücken, welche trotz der zahlreichen Ergänzungen noch geblieben sind. Nachdem aber schon die erste Abtheilung dieses Bandes eine erhebliche Vergrösserung des Umfanges erfahren hatte, musste bei der zweiten Abtheilung mit dem Raume um so mehr gespart werden. Manche interessante Arbeiten, für deren Zusendung der Verfasser bei dieser Gelegenheit den Autoren seinen verbindlichsten Dank ausspricht, mussten unberücksichtigt bleiben oder mit kurzen Hinweisen vorlieb nehmen.

Da der III. Band schon früher erschienen ist, so findet mit dem Erscheinen der vorliegenden Abtheilung die 9. Auflage des ganzen Lehrbuches ihren Abschluss.

Der Verfasser fühlt sich am Schlusse seiner Arbeit veranlasst, in dankbarer Anerkennung die grosse Sorgfalt hervorzuheben, welche die Verlagshandlung Friedr. Vieweg & Sohn der Ausstattung überhaupt und insbesondere der Illustration des Werkes gewidmet hat. Dasselbe enthält nunmehr im Ganzen nicht weniger als 2981 vorzügliche Abbildungen und 13 zum grösseren Theil in Farbendruck prächtig ausgeführte Tafeln. Diese reichliche Ausstattung möge dazu beitragen, dass das Werk auch künftig seine Aufgabe erfülle, der physikalischen Wissenschaft recht viele Anhänger und Freunde aus weiteren Kreisen zuzuführen und zu erhalten.

Graz, im Juni 1898.

L. Pfaundler.

INHALTSVERZEICHNISS

ZUR

ZWEITEN ABTHEILUNG DES ZWEITEN BANDES.

Viertes Buch.

Von der Wärme.

Erstes Capitel.

Von der Wärmehöhe (Thermometrie).

	Seite
1. Die Wahrnehmung der Wärme, Wärmegrad oder Temperatur	3
2. Das Quecksilberthermometer	6
3. Geschichtliches über das Thermometer	9
4. Methoden und Apparate zur Bestimmung der Fundamentalpunkte	11
5. Die Fehlerquellen des Quecksilberthermometers	14
6. Kalibration eines Normalthermometers zwischen 0^0 und 100^0 in 12 Abtheilungen nach der Methode von Rudberg	19
7. Die Fehler der Fundamentalpunkte	25
Die Verschiebung der Fundamentalpunkte	26
1. Der zeitige Eispunkt	26
2. Der maximal deprimirte Eispunkt	27
3. Der maximal deprimirte Siedepunkt	27
8. Einfluss der Glassorte auf die Verschiebung der Fundamentalpunkte; Jenaer Normalglas	28
9. Ausmittelung des Gradwerthes (Reductionsfactors) eines Thermometers	30
10. Fehler wegen äusseren und inneren Druckes und wegen vorstehenden Fadens. Willkürlicher Charakter der Thermometerscala	31
Fehler wegen vorstehenden Fadens	32
Fehler wegen des Zurückbleibens oder todten Ganges der Thermometer	33
11. Thermometer zu besonderen Zwecken	35
Etalonthermometer 35. — Hypsometrisches Thermometer 37. — Metastatisches Thermometer von Walferdin 38. — Metastatisches Thermometer von E. Beckmann 39. — Maximum- und Minimumthermometer von Rutherford 38. — Maximum- und Minimumthermometer von Six und Bellani 40. — Maximumthermometer von Magnus 40. — Minimumthermometer von Walferdin 41. — Fieberthermometer 41. — Minimumthermometer von Casella. — Maximumthermometer von Geissler 42. — Thermometer zur Messung tiefer Temperaturen unter Null 42.	
12. Der Ausdehnungscoëfficient	44

Seite
13. Definition und graphische Darstellung des mittleren und des wahren Ausdehnungscoëfficienten . 46
14. Messung der linearen Ausdehnung 48
15. Die cubische Ausdehnung . 57
16. Anwendungen der Ausdehnung fester Körper 60
Compensationspendel 61. — Compensationsstreifen 62. — Metallmaximum- u. Minimumthermometer von Hermann u. Pfister 63. — Quadrantenthermometer 64. — Breguet's Thermometer 65.
17. Ungleiche Ausdehnung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen 65
18. Absolute und scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeiten 67
19. Absolute Ausdehnung des Quecksilbers 72
20. Scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers; cubische Ausdehnung der Gefässe . 77
21. Die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers als Maass der Temperatur . 81
22. Ausdehnung des Wassers, Dichtigkeitsmaximum desselben 85
23. Die Ausdehnung der übrigen tropfbaren Flüssigkeiten 96
24. Bestimmung der cubischen Ausdehnung fester Körper 98
25. Wirkung der Temperaturerhöhung auf Gase, Ausdehnung bei constantem Drucke, Ausdehnungscoëfficient der Luft 100
26. Druckerhöhung der Gase bei constantem Volum, Spannungscoëficient der Luft . 107
27. Ausdehnungs- und Spannungscoëfficient anderer Gase. Gesetz von Gay-Lussac (Dalton, Charles) 112
28. Darstellung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes durch ein System isothermischer Curven oder eine Temperaturfläche 116
29. Abweichungen vom Gesetz von Mariotte-Gay-Lussac. Theorie von van der Waals . 119
30. Das Gasthermometer . 121
Gasdruckthermometer von Rudberg 124. — Gasdruckthermometer von Magnus 125. — Gasdruckthermometer von Régnault 125. — Gasdruckthermometer von Joly 127. — Modification des letzteren von Pfaundler 131. — Modification des letzteren von Weinhold 131. — Gasthermometer von Chappuis 133.
31. Wasserstoffthermometer, Normaltemperaturscala, Vergleichung verschiedener Gas- und Quecksilberthermometer mit dem Wasserstoffthermometer . 136
32. Differentialgasthermometer 139
Von Pfaundler 139. — Von Berthelot 140. — Doppelgefässluftthermometer von Pfaundler 140. — Luftdruckthermometer von Mitscherlich 141. — Differentialluftthermometer von Leslie und von Rumford 141.
33. Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand 141
34. Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase 145

Zweites Capitel.

Von den Aggregatzuständen.

35. Uebersicht der Erscheinungen 149
36. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt 150
37. Bestimmung des Schmelzpunktes (Erstarrungspunktes), Tabelle der Schmelztemperaturen einiger Substanzen. Verhalten der Legirungen . 157

Seite

38. Aenderung des Volums beim Schmelzen 164
39. Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck 168
40. Sättigungs- und Gefriertemperaturen der Lösungen; Kryohydrate . 173
41. Sätze über die Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels und Anwendung desselben auf die Moleculargewichtsbestimmung der gelösten Substanz. Gefrierapparat von E. Beckmann 181
42. Die Verdampfung . 185
43. Unterschied zwischen Dampf und Gas 186
44. Uebersicht der Methoden zur Bestimmung der Spannkraft gesättigter Dämpfe; statische Methode 191
45. Das Sieden, der Siedepunkt und dessen Abhängigkeit vom Druck . . 200
46. Bestimmung der Spannkraft der gesättigten Dämpfe nach der dynamischen Methode . 204
47. Graphische, algebraische und tabellarische Darstellung der Spannkräfte gesättigter Wasserdämpfe bei verschiedenen Temperaturen 206
48. Gleichgewicht der Spannkraft der Dämpfe in ungleich erwärmten communicirenden Räumen 213
49. Spannkraft der gesättigten Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten . . . 215
50. Formeln von Dalton, Dühring, Ramsay und Young über die Beziehungen der Siedepunkte verschiedener Flüssigkeiten. Verhalten von Gemischen . 219
51. Spannkraft gesättigter Dämpfe im gashaltigen Raume; Dalton's Gesetz 220
52. Normale Siedepunkte der Flüssigkeiten und Bestimmung derselben 223
53. Abnorme Erscheinungen beim Sieden, Siedeverzug, Leidenfrost'sches Phänomen . 226
54. Einfluss aufgelöster Substanzen auf den Siedepunkt 231
55. Specifisches Gewicht der Dämpfe 236
56. Gesetz von Avogadro bezüglich der Dichte ungesättigter Dämpfe 243
57. Das specifische Gewicht gesättigter Dämpfe 246
58. Condensation der Dämpfe 254
59. Condensation der Gase . 257
60. Isothermische Methode zur Bestimmung der Spannkraft der gesättigten Dämpfe, kritische Temperatur und kritischer Druck . . . 266
61. Die Verflüssigung der früher sogenannten permanenten Gase durch L. Cailletet und R. Pictet 274
62. Darstellung grösserer Mengen verflüssigter Gase im statischen Zustande; von v. Wroblewski und Olszewski 277
63. Neueste Methode zur Verflüssigung der Gase von Linde 282
64. Die Darstellung des Zustandes einer Substanz in ihren drei Aggregatformen mittelst der Temperaturfläche nach A. Ritter 286
65. Die Phasenregel von J. W. Gibbs; ihre Anwendung auf die Aggregatzustände eines Stoffes . 287
66. Die Phasenregel, angewendet auf zwei Stoffe mit drei Phasen; gesättigte Lösungen; Kryohydrate 293

Drittes Capitel.

Von der Wärmemenge (Calorimetrie).

67. Begriff der Wärmemenge, Definition der Wärmeeinheit 296
68. Wärmecapacität und specifische Wärme 299
69. Methoden zur Bestimmung der specifischen Wärme fester und flüssiger Körper; Eiscalorimeter von Lavoisier und Laplace . . . 303
70. Das Eiscalorimeter von Bunsen 305
71. Dampfcalorimeter von Rosenthal, Neesen, Bunsen und Joly . 312

Seite

72. Bestimmung der specifischen Wärme nach der Mischungsmethode; das Wassercalorimeter . 317
Dampferhitzungsapparat von Régnault 320. — Dampferhitzungsapparat von Neumann 321. — Anordnung von Pfaundler 323.
73. Correctionsmethoden zur Eliminirung oder Berechnung der Wärmeverluste des Calorimeters während des Versuches 326
Rumford'scher Kunstgriff 327. — Genauere Correction der Endtemperatur 328.
74. Correctionsmethode von Régnault 331
75. Methode mittelst des Calorifers von Andrews 337
76. Das Quecksilbercalorimeter von Favre und Silbermann 340
77. Das Stromcalorimeter von Pfaundler 342
78. Bestimmung der specifischen Wärme nach der Erkaltungsmethode (Mayer, Dulong und Petit) 347
79. Die specifische Wärme des Wassers. 349
80. Specifische Wärme von Quecksilber und anderen Flüssigkeiten . . . 354
81. Specifische Wärme fester Körper bei verschiedenen Temperaturen; Aenderung der specifischen Wärme bei Aenderung des Aggregatzustandes . 356
82. Calorimetrische Messung hoher Temperaturen 358
83. Beziehung zwischen specifischer Wärme und Atomgewicht; Gesetz von Dulong und Petit . 361
84. Specifische Wärme zusammengesetzter Körper; Gesetze von Neumann und Kopp . 363
85. Specifische Wärme von Legirungen, Mischungen und Lösungen. . . 367
86. Die specifische Wärme der Gase bei constantem Drucke. Messungen von de la Roche und Berard 370
87. Messungen der specifischen Wärme der Gase von Régnault und von Eilhard Wiedemann . 375
88. Bestimmung des Verhältnisses zwischen der specifischen Wärme der Gase bei constantem Drucke und bei constantem Volum. Methode von Clement und Desormes; akustische Methode 382
89. Directe Bestimmung der specifischen Wärme der Gase bei constantem Volum von Joly; Uebersicht der specifischen Wärme der Gase . 387
90. Schmelzwärme und Erstarrungswärme, Bestimmung derselben . . . 390
91. Verdampfungswärme und Condensationswärme 397
Destillation 398. — Erzeugung von Kälte durch Verdampfung, Eisapparate 400. — Versuch von Leslie 401. — Vorrichtung von Berberich 401. — Eismaschine von E. Carré 402. — Wollaston's Kryophor 403. — Verfahren von Böttger 404. — Aethereisapparate von Carré und von Harrison 404. — Ammoniakeisapparat von Carré 406. — Eismaschine von Pictet 408.
92. Gesammtwärme des Dampfes, innere und äussere Verdampfungswärme und Methoden zur Bestimmung derselben 408
Apparat von Berthelot 410. — Verfahren von Brix 411. — Verfahren von Régnault 412.
93. Specifische Wärme der Dämpfe 419

Viertes Capitel.

Wärme und Affinität.

94. Vorläufige Begriffsbestimmung der Energie und der Energiedifferenz chemischer Systeme . 423

Seite
95. Thermochemische Bezeichnungen, Energiegleichungen 426
96. Thermochemische Grundsätze, Gesetz der constanten Wärmesummen von Hess . 428
97. Verbrennungswärme der Elemente 430
98. Verbrennungswärme chemischer Verbindungen 436
99. Verbrennungspunkt und Verbrennungstemperatur 438
100. Die Verbrennungswärme in physiologischer Beziehung 440
101. Wärmeentwickelung bei Bildung von Chlorverbindungen 443
102. Wärmewirkungen chemischer Vorgänge in tropfbaren Flüssigkeiten 444
103. Wärmetönung beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser oder Schnee . 450
104. Abhängigkeit der Energiedifferenz von der Temperatur 458
105. Lösungswärmen, Kältemischungen 461
106. Indirecte Bestimmung der Verbrennungswärme 468
107. Zusammenstellung der Wärmeentwickelungen bei der Bildung der wichtigsten chemischen Verbindungen 470

Fünftes Capitel.

Wärme und Arbeit.

108. Rückblick auf die Definition der Arbeit und deren Maasseinheiten 476
109. Entstehung von Wärme durch Stoss und Reibung 479
Stoss fester Körper 480. — Reibung fester Körper 480. — Stoss und Reibung von Flüssigkeiten 481. — Stoss und Reibung von Gasen 482.
110. Entstehung von Wärme durch Compression 485
111. Quantitative Versuche über die Entstehung von Wärme durch Reibung. Mechanisches Aequivalent der Wärme 487
112. Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents durch Stossversuche . 491
113. Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents durch Compression der Gase . 494
114. Ableitung des mechanischen Wärmeäquivalents aus der Ausdehnung der Gase . 497
115. Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents aus den specifischen Wärmen der Gase 499
116. Zusammenfassung der genauesten Bestimmungen des mechanischen Wärmeäquivalents und Umrechnung auf absolutes Maass 501
117. Compression der Gase ohne Wärmeabgabe, adiabatische Curve . . 503
118. Ableitung des Poisson'schen oder potenzirten Mariotte'schen Gesetzes . 506
119. Berechnung der Endtemperatur eines ohne Wärmeabgabe comprimirten Gases . 509
120. Berechnung der Arbeit bei der Compression eines Gases ohne Wärmeabgabe . 511
121. Erweiterung des Energiebegriffes; Princip der Erhaltung der Energie; I. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 514
122. Umkehrbare und nicht umkehrbare Verwandlungen der Energie . 517
123. Kreisprocess an vollkommenen Gasen 523
124. Umkehrung des Kreisprocesses, Carnot's Lehrsatz; II. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 526
125. Das Wärmegewicht . 530

Seite
126. Thomson's absolute Temperaturscala 533
127. Begriff der Entropie . 536
128. Die Heissluftmaschine und die Gasmotoren 539
129. Arbeitsleistung bei der Verdampfung 544
130. Verhalten des gesättigten Wasserdampfes bei der Ausdehnung . . 553
131. Die Dampfmaschine . 555
Die Hochdruckmaschine . 558
132. Niederdruckmaschinen . 562
133. Berechnung des Effects der Dampfmaschinen 565
134. Theorie der Schmelzpunktsänderung durch Druck 567

Sechstes Capitel.

Das Wesen der Wärme.

135. Hypothesen über das Wesen der Wärme 570
136. Grundgleichung der kinetischen Gastheorie 572
137. Folgerungen aus der Grundgleichung der kinetischen Gastheorie . 582
138. Die Geschwindigkeit der Gasmolecüle 585
139. Ungleicher Bewegungszustand der einzelnen Molecüle. Theorie der Dissociation . 586
140. Diffusion der Materie, des Moments und der Energie 589
141. Die Wärmebewegung in festen und tropfbarflüssigen Körpern . . . 592

Siebentes Capitel.

Von der Wärmeleitung.

142. Allgemeine Thatsachen über Wärmeleitung 597
143. Das innere Wärmeleitungsvermögen 601
144. Das äussere Leitungsvermögen 603
145. Experimentelle Bestimmung des inneren Leitungsvermögens fester Körper . 606
146. Wärmeleitung in krystallisirten Körpern 612
147. Wärmeleitungsvermögen tropfbarer Flüssigkeiten 614
148. Wärmeleitungsvermögen der Gase und Dämpfe 617

Achtes Capitel.

Von der Wärmestrahlung.

149. Allgemeines über Wärmestrahlung und Instrumente zur Beobachtung derselben . 624
150. Das Bolometer . 630
Bolometer von Angström 631. — Bolometer von Lummer und Kurlbaum 633. — Flächenbolometer, Linearbolometer 634. — Radiomikrometer von Boys 634. — Mikroradiometer von Weber 634.
151. Wärmestrahlungsvermögen der Körper 634
152. Verhalten der Körper gegen Wärmestrahlen 636
153. Fähigkeit der Körper, Wärmestrahlen durchzulassen (Diathermanität) 638
154. Einfluss der Dicke auf die Absorption der Wärmestrahlen 642

Seite
155. Einfluss der Farbe auf die Absorption der Wärmestrahlen 645
156. Einfluss der Temperatur der Wärmequelle und jener des absorbirenden Körpers auf die Absorption 646
157. Brechung der Wärmestrahlen 647
158. Das Wärmespectrum . 648
159. Thermochrose, Nachweis der Identität der Licht- und Wärmestrahlen . 654
160. Diathermanität der Gase und Dämpfe 656
161. Calorescenz . 663
162. Ungleichheit des Absorptions- und Diffusionsvermögens für die Strahlen verschiedener Wärmequellen 664
163. Das thermische Strahlungsvermögen der Gase 670
164. Interferenz und Polarisation der Wärmestrahlen 673
165. Emissions- und Absorptionsvermögen, Kirchhoff's Gesetz, Prevost's Theorie des Wärmeaustausches 675
166. Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Temperatur und von der Wellenlänge. Erkaltungsgesetz von Newton, Dulong und Stefan . 677
167. Das Radiophon . 680
168. Das Radiometer . 683

Neuntes Capitel.

Die meteorologischen Erscheinungen.

169. Uebersicht der meteorologischen Erscheinungen, Aufgaben der Meteorologie . 686
170. Gesammtbetrag der von der Erde aufgenommenen Sonnenwärme, ungleiche Vertheilung nach den fünf Zonen 688
171. Die täglichen Variationen der Lufttemperatur 690
172. Die Jahreszeiten . 691
173. Modificationen normaler Temperaturverhältnisse 694
174. Die Messung der Lufttemperatur 695
175. Mittlere Temperatur der Tage, der Monate und des Jahres 696
176. Jahresisothermen . 699
177. Isothermen und Isochimenen 703
178. Land- und Seeklima . 704
179. Ursachen der Biegung der Isothermen 706
180. Temperatur des Bodens . 707
181. Die Temperaturvertheilung in den Meeren und Seen 709
182. Abnahme der Temperatur in den höheren Luftregionen 711
183. Die Lufthülle der Erde, ihr Druck in verschiedenen Höhen 713
184. Barometrische Höhenmessung 716
185. Variationen des Barometerstandes 718
186. Ursachen der Barometerschwankungen 718
187. Die Winde, Beobachtung ihrer Richtung und Stärke 720
188. Entstehung der Winde . 723
189. Passatwinde und Moussons 724
190. Winde in höheren Breiten 727
191. Gesetz der Winddrehung . 729
192. Stürme . 730
193. Absolute und relative Feuchtigkeit der Luft; Hygrometer, Psychrometer . 732

Seite

Condensationshygrometer von Daniell 733. — Verbesserung von Régnault 734. — August's Psychrometer 735. — Schleuderpsychrometer nach Schubert 736. — Assmann'sches Aspirationspsychrometer 736. — Edelmann's Hygrometer 738. — Haarhygrometer vou Saussure 739. — Haarhygrometer von Herrmann und Pfister 739. — Klinkerfues' Bifilarhygrometer 740.

194. Tägliche und jährliche Variationen im Wassergehalte der Luft . . 740
195. Die Luftfeuchtigkeit in klimatischer und sanitärer Beziehung . . . 742
196. Der Thau 744
197. Nebel und Wolken 745
198. Regenmenge 748
199. Regen zwischen den Wendekreisen 750
200. Schnee und Hagel 751
201. Der Regenbogen 754
202. Höfe und Nebensonnen 757
203. Farbe des Himmels 758
204. Das Irrlicht, die Sternschnuppen, Feuerkugeln und die Meteorsteine 759
Alphabetisches Register zur Wärmelehre 761

Bemerkung.

Der vorliegenden Schlussabtheilung des zweiten Bandes ist zugleich das alphabetische Register zu der früher erschienenen ersten Abtheilung (Optik) beigegeben; um die nachträgliche Einfügung in diese selbst zu ermöglichen, ist das Register mit besonderen Seitenzahlen (*I* bis *IX*) versehen.

VIERTES BUCH.

VON DER WÄRME.

Erstes Capitel.

Von der Wärmehöhe (Thermometrie).

Die Wahrnehmung der Wärme, Wärmegrad oder Temperatur. Während die Wahrnehmungen des Schalles und des Lichtes, des Geschmackes und des Geruches auf die örtlich eng begrenzten Sinnesorgane in Ohr, Auge, Mund und Nase beschränkt sind, findet sich das Tastgefühl und das Wärmegefühl auf der ganzen Oberfläche des Körpers, ja selbst in einigen inneren Organen ausgebreitet. Es sind jedoch nicht dieselben Nervenendigungen, welche das Tastgefühl vermitteln, auch zugleich jene, welche die Wärme wahrzunehmen gestatten. Man kann sich durch Berühren verschiedener Hautstellen mit warmen oder kalten Nadelspitzen überzeugen, dass es Punkte auf der Hautoberfläche giebt, welche für Wärme oder Kälte unempfindlich, und andere, welche dafür empfindlich sind. Zur Wärmewahrnehmung ist ferner nicht die Berührung mit einem warmen Körper erforderlich, denn wir empfinden auch dann warm, wenn wir von Wärmestrahlen getroffen werden. Freilich dürfte in diesem Falle zuerst durch die Absorption der Wärmestrahlen „geleitete Wärme" oder „Körperwärme" an den oberflächlichsten Hautschichten entstehen, welche dann von den entsprechenden Nervenenden wahrgenommen wird. 1

Indem wir die nähere Untersuchung dieser und anderer hier auftauchenden Fragen der Physiologie überlassen, stellen wir zunächst nur die Thatsache fest, dass wir einen Wärmesinn besitzen, welcher gestattet, eine längs einer einzigen Dimension nach Graden abgestufte continuirliche Reihe von Qualitäten wahrzunehmen, die wir mit den Worten „kalt", „lau", „warm", „heiss" unterscheiden und im Allgemeinen mit Wärmegrad oder Temperatur bezeichnen.

Wie bei allen anderen Sinneswahrnehmungen, so hängt auch hier der Grad der Empfindung, das ist die scheinbare Temperatur, nicht allein von dem Zustande des Körpers, der auf uns einwirkt, sondern auch von dem augenblicklichen Zustande unseres Organismus ab. Unsere Empfindungen des Wärmegrades oder der Temperatur haben daher vorherrschend eine subjective Bedeutung.

Eine Reihe von Thatsachen lässt letzteres nachweisen. Taucht man die eine Hand in kaltes, die andere gleichzeitig in warmes Wasser, dann beide Hände in laues Wasser, so empfinden wir mit der ersten Hand warm, mit der zweiten kalt. Ein tiefer Keller kommt uns im Sommer kalt im Winter warm vor, während er thatsächlich zu allen Jahreszeiten nahe dieselbe Temperatur besitzt.

Für die Empfindung scheint daher nicht so sehr die absolute Höhe des Wärmegrades, als vielmehr das Vorhandensein von Unterschieden des Wärmegrades maassgebend zu sein und wir erhalten den Eindruck, dass wir nicht die Wärme selbst, sondern vielmehr den Uebergang der Wärme in unseren Körper und aus demselben wahrnehmen. Wir empfinden kalt bei der Berührung eines Körpers, der uns Wärme entzieht, warm, wenn wir von ihm Wärme aufnehmen.

Ueber die Beschaffenheit dieses Agens, welches wir Wärme nennen, dessen Uebergang wir wahrnehmen, können wir uns zunächst gar keine nähere Rechenschaft geben; das Eine jedoch wird uns sofort klar, dass es kein wägbarer Stoff ist, da ein Körper im heissen und im kalten Zustande das gleiche Gewicht besitzt. Die nächste Begriffsbestimmung muss festsetzen, was wir unter gleichen Temperaturen verstehen wollen. Wir überzeugen uns bald, dass die am nächstliegendsten erscheinende Festsetzung, jene Körper hätten gleiche Temperaturen, welche uns gleich warm oder kalt erscheinen, nicht bloss zu Unsicherheiten, sondern manchmal auch zu Widersprüchen führt. Wir stützen uns deshalb auf eine andere Thatsache. Wir bemerken zunächst, dass zwei Körper von gleichem Stoffe und sonst gleicher Beschaffenheit, z. B. zwei Stücke Eisen, welche sich durch ihren Wärmegrad unterscheiden, indem uns das eine als heiss, das andere als kalt erscheint, bei ihrer gegenseitigen Berührung diese Verschiedenheit immer mehr verlieren und endlich gleich warm erscheinen und in dieser Gleichheit beharren.

Zugleich bemerken wir, dass hierbei das Volumen der beiden Körper geändert wird, dass diese Aenderungen aber dann aufhören, sobald für unser Gefühl der Unterschied aufgehört hat.

Daraus schliessen wir nun durch eine Verallgemeinerung, dass alle jene Körper, seien sie auch sonst beliebig verschieden, welche mit einander in Berührung gebracht, keine gegenseitige Aenderung des Volums hervorbringen, gleiche Temperatur besitzen. Dabei wird jedoch vorausgesetzt, dass die beiden Körper nicht chemisch auf einander einwirken, oder sonst irgend eine Energie entwickeln. Die Bestimmung des Begriffes gleicher Temperatur beruht also auf der Thatsache des Gleichgewichtes der Temperatur, vermöge welcher Körper, die lange genug (ohne fremde Einwirkung) mit einander in Berührung stehen, so lange Wärme austauschen, bis sie gleiche Temperatur erlangt haben.

Dass sie dann nicht immer auch unserem Tastsinne gleich warm erscheinen, lässt sich leicht zeigen. Man berühre z. B. ein Stück Me-

tall neben einem Stücke Holz, welche lange Zeit in einem kühlen Keller gelegen und die Temperatur der darin vorhandenen Luft daher längst angenommen haben; das Metallstück wird merklich kälter erscheinen, als das Stück Holz und dieses kälter als die Luft, was wir später durch das verschiedene Wärmeleitungsvermögen erklären werden.

Die nächste Aufgabe besteht nun darin, den ganzen Umfang der Temperaturleiter in eine Anzahl gleich weit abstehender Stufen oder Grade einzutheilen und ein Mittel aufzufinden, wodurch wir die Temperatur nach diesen Graden in einer Weise bestimmen können, welche von der Unsicherheit und Ungenauigkeit unseres Schätzungsvermögens ganz unabhängig ist. Dabei stellt sich nun heraus, dass wir von vornherein auf keine Weise festsetzen können, welche Temperaturen als gleichweit abstehend zu betrachten sind. Die Aufstellung einer Temperaturscala ist demnach zunächst etwas ganz Willkürliches. Es kann sich demnach nur darum handeln, ein Uebereinkommen über die Art und Weise zu treffen, nach welcher gewisse feste Punkte, Fundamentalpunkte, der Scala in ihrer Höhe festgestellt und ihr Intervall unterabgetheilt werden soll.

Unter den Wirkungen der Wärme, welche sich hierzu dienlich zeigen, sind das Schmelzen der festen Körper und das Verdampfen der tropfbar-flüssigen, sowie die Ausdehnung derselben vor Allem geeignet.

Da zur Aufstellung der Masseneinheit oder der Gewichtseinheit bereits das Wasser zu Grunde gelegt wurde, so erscheint es auch hier gerechtfertigt, dasselbe zu wählen.

Seine Gefrier- oder Schmelztemperatur, sowie seine Siedetemperatur unter Atmosphärendruck liefern uns zwei feste Punkte. Ueber die Constanz dieser Punkte werden wir später Näheres erfahren.

Für die Eintheilung dieses Intervalles sollte nun die Ausdehnung des Wassers verwendet werden und zwar in der Weise, dass die Mitte des Intervalles dort angesetzt würde, wo die Ausdehnung die Hälfte der ganzen Ausdehnung zwischen Gefrier- und Siedepunkt erreicht hat. Ebenso sollte das erste Zehntel oder Hundertstel der decimalen Unterabtheilung des ganzen Intervalles dem zehnten oder hundertsten Theile dieser Ausdehnung entsprechen.

Allein der Umstand, dass das Wasser bei gewissen verschiedenen Temperaturen das gleiche Volum besitzt, da es sich bei steigender Temperatur vom Gefrierpunkt an erst zusammenzieht und dann erst wieder ausdehnt, so dass also durch seine Ausdehnung die Temperatur nicht immer eindeutig bestimmt werden könnte, haben neben einigen anderen Rücksichten die Physiker genöthigt, zu einer anderen Flüssigkeit zu greifen, zum Quecksilber. Es wäre nun allerdings consequenter, auch die fixen Punkte mittelst Gefrierpunkt und Siedepunkt des Quecksilbers zu normiren und ist dieser Vorschlag auch gemacht worden. Allein aus praktischen Rücksichten hat man es vorgezogen, die Be-

stimmung der Fundamentalpunkte mittelst des Wassers beizubehalten und nur die Eintheilung der Zwischengrade auf die Ausdehnung des Quecksilbers zu gründen. Man benutzt dabei jene Ausdehnung, welche das Quecksilber in gläsernen Gefässen zeigt, welche als sogenannte scheinbare Ausdehnung von der wahren Ausdehnung des Quecksilbers, wie wir hören werden, unterschieden wird. Auf diese Weise gelangt man zur Construction eines vorläufig gültigen Temperaturmessers, nämlich des gewöhnlichen Quecksilberthermometers, dessen Anfertigung wir nun näher beschreiben wollen.

2 **Das Quecksilberthermometer.** Fig. 1 stellt ein Quecksilberthermometer dar. An dem unteren Ende einer engen Glasröhre befindet sich ein kugelförmiges oder cylindrisches Gefäss; dieses Gefäss und ein Theil der Röhre ist mit Quecksilber gefüllt. Durch Erwärmung vermehrt sich das Volum des Quecksilbers, es steigt in der Röhre; wenn die Kugel erkaltet, vermindert sich das Volum des Quecksilbers wieder, der Gipfel der Quecksilbersäule in der Röhre sinkt.

Fig. 2.

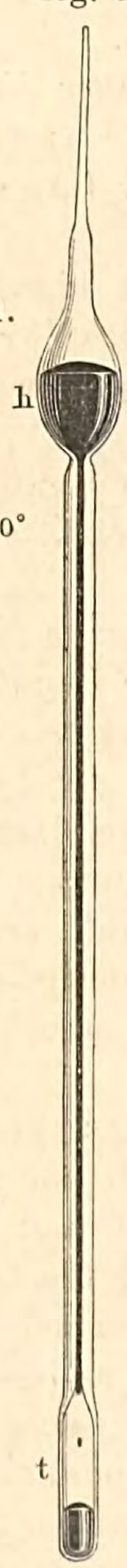
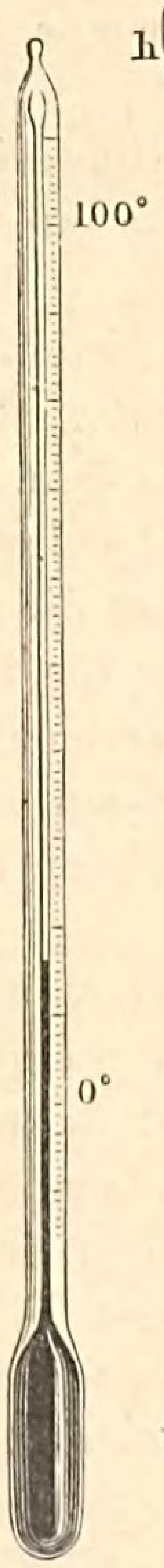


Fig. 1.



Um ein solches Thermometer zu verfertigen, wird an eine enge, ihrer ganzen Länge nach gleich weite Glasröhre ein Gefäss *t*, Fig. 2, und oben ein weiteres mit einem offenen Röhrchen endigendes Gefäss *h* angeblasen. Um den ganzen Apparat mit Quecksilber zu füllen, werden zunächst *h* und *t* über der Weingeistlampe erwärmt und dadurch die Luft, welche sie enthalten, ausgedehnt. Kehrt man nun die ganze Vorrichtung um, die Spitze von *h* in ein Gefäss mit Quecksilber tauchend, so wird beim Erkalten von *h* und *t* die in ihnen enthaltene Luft sich zusammenziehen und das Gefäss *h* wird sich zum Theil mit Quecksilber füllen. — Nun wird der Apparat wieder in aufrechte Stellung gebracht und *t* abermals erwärmt, um die in ihm noch enthaltene Luft theilweise auszutreiben, welche in Form von Bläschen durch das Quecksilber in *h* entweicht. Beim Erkalten füllt sich dann ein Theil des Gefässes *t* mit Quecksilber, welches aus *h* herabsteigt, um den Raum der ausgetriebenen Luft einzunehmen. Bei abermaliger Erwärmung des Gefässes *t* wird von Neuem ein Theil der eingeschlossenen Luft ausgetrieben, die Erwärmung wird aber jetzt so

weit fortgesetzt, bis das Quecksilber in *t* ins Kochen kommt, und nun nehmen die mit Heftigkeit entweichenden Dämpfe des Quecksilbers die noch übrige Luft vollständig mit fort. Beim Erkalten verdichten sich die Dämpfe in *t*, und aus *h* sinkt das Quecksilber herab, um *t* vollständig auszufüllen.

Ist auf diese Weise das Gefäss *t* sammt der Röhre mit Quecksilber gefüllt und der Apparat vollständig erkaltet, so wird das überflüssige Quecksilber aus *h* ausgegossen und dann die Röhre dicht unter diesem Gefässe *h* vor der Glasbläserlampe zu einer feinen Spitze ausgezogen.

Ehe das Thermometer verschlossen wird, muss es regulirt werden, d. h. man erwärmt die Kugel noch etwas über die höchste Temperatur, welcher das Thermometer ausgesetzt werden soll, und schmilzt dann die Spitze der Röhre zu, während dieselbe vollständig mit Quecksilber gefüllt ist.

Bei der Bestimmung der Fundamentalpunkte gilt zunächst, aus später zu erörternden Gründen, die Regel, dass stets zuerst der Siedepunkt, dann unmittelbar darauf der Eispunkt bestimmt werde.

Um den Siedepunkt zu bestimmen, taucht man das Thermometer nicht etwa in das siedende Wasser selbst, weil dasselbe häufig, wie später mitgetheilt werden soll, um einige Bruchtheile eines Grades überhitzt ist, sondern in den Dampf des siedenden Wassers [1]).

Die dabei anzuwendenden Apparate und zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln werden weiter unten angegeben. Wir nehmen vorläufig an, dass das Sieden beim normalen Luftdrucke von 760 mm erfolge und bezeichnen den Punkt, welchen die Quecksilbersäule nach etwa halbstündigem Sieden erreicht und constant beibehält, mit einer Marke (Siedepunkt). Hierauf steckt man das Instrument in reinen schmelzenden Schnee oder feingestossenes reines Eis und bezeichnet den tiefsten daselbst erreichten Stand des Quecksilbers mit einer zweiten Marke (Eispunkt).

Hat man so die beiden Fundamentalpunkte am Instrumente angemerkt, so schreitet man an die Eintheilung. Dieselbe geschieht in 100 Theile, wenn ein Celsiusthermometer, in 80 Theile, wenn ein Thermometer nach Réaumur, in 180 Theile, wenn ein solches nach Fahrenheit angefertigt werden soll. Bei ersterem wird der Siedepunkt mit 100^0, der Eispunkt mit 0^0, beim Réaumur'schen der Siedepunkt mit 80^0, der Eispunkt ebenfalls mit 0^0, beim Fahrenheit'schen der Siedepunkt mit 212^0, der Eispunkt mit 32^0 bezeichnet [2]).

[1]) Diese Regel verdankt man Cavendish (Phil. Trans. 1777).

[2]) Es ist zu bemerken, dass der Punkt 212 des Fahrenheit'schen Thermometers nur dann genau mit dem 100-Punkte der Celsiusscala übereinstimmt, wenn der Siedepunkt ebenfalls auf den Normaldruck von 760 mm, = 29,905 engl. Zollen, bezogen wird, und nicht etwa auf einen nach englischen Zollen abgerundeten Barometerstand, wie dies manchmal geschieht.

Fahrenheit's Thermometer hat keinen anderen Vorzug als den des grösseren historischen Alters und etwa noch den, dass negative Zahlen seltener nöthig werden, da der Nullpunkt seiner Scala bei — $17^7/_9{}^0$ C. gelegen ist.

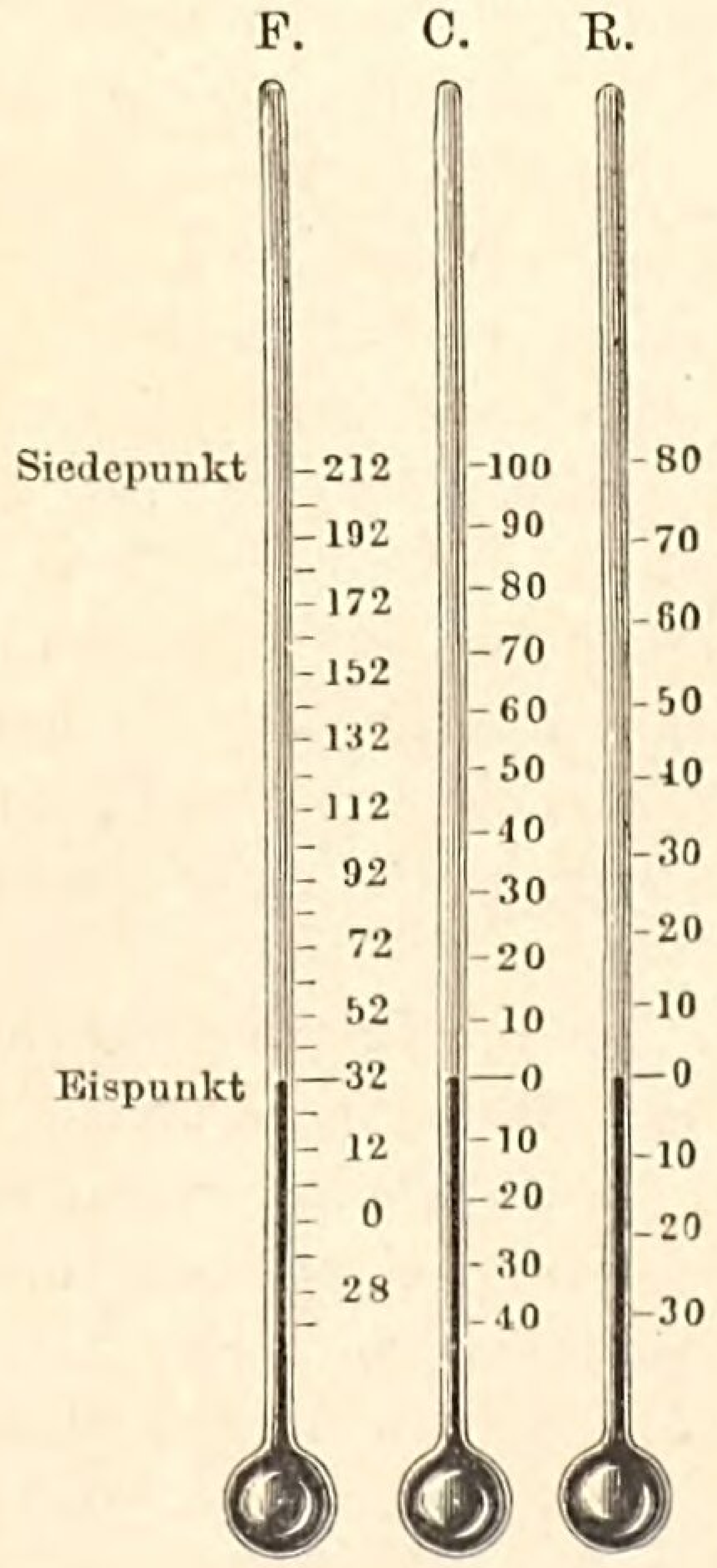
Diese Scala ist nur in England und den Vereinigten Staaten gebräuchlich. Es ist zu hoffen, dass sie, wie die Réaumur'sche wenigstens in wissenschaftlichen Werken, allmälig durch die 100theilige Scala verdrängt und dadurch die Einheitlichkeit des Temperaturmaasses für die ganze Welt hergestellt werde.

Nach diesen Angaben ergeben sich leicht folgende Umrechnungsgleichungen:

$$n^0\,(C) = \tfrac{4}{5}\,n^0\,(R) = \tfrac{9}{5}\,n^0 + 32^0\,(F)$$
$$n^0\,(R) = \tfrac{5}{4}\,n^0\,(C) = \tfrac{9}{4}\,n^0 + 32^0\,(F)$$
$$n^0\,(F) = \tfrac{5}{9}\,(n^0 - 32^0)\,(C) = \tfrac{4}{9}\,(n^0 - 32^0)\,(R).$$

Zur leichteren Vergleichung der verschiedenen Scalen mag die nachfolgende Tabelle dienen. Fig. 3 gewährt eine Uebersicht derselben.

Fig. 3.



Celsius	Réaumur	Fahrenheit
— 20	— 16	— 4
— 10	— 8	+ 14
0	0	32
+ 10	+ 8	50
20	16	68
30	24	86
40	32	104
50	40	122
60	48	140
70	56	158
80	64	176
90	72	194
100	80	212

Um die Temperatur unter dem Gefrierpunkte und über dem Siedepunkte messen zu können, wird die Scala nach abwärts und aufwärts fortgesetzt. Man kann jedoch nicht weiter hinab als bis gegen — 35^0 C. gelangen, weil bei — 40^0 das Quecksilber gefriert. Für noch tiefere Temperaturen wendet man deshalb meistens Weingeistthermometer an. Dagegen lässt sich aufwärts die Scala bis 350^0 C., dem Siedepunkte des

Quecksilbers, fortsetzen. Dadurch, dass man den Raum über der Quecksilbersäule mit Stickstoffgas füllt, welches beim Steigen der letzteren comprimirt wird und durch seinen Druck den Siedepunkt des Quecksilbers erhöht, kann man selbst bis zu 448⁰ (dem Siedepunkt des Schwefels) die Scala fortsetzen. Luft darf deshalb nicht eingeschlossen werden, weil ihr Sauerstoffgehalt zu einer Oxydation des Quecksilbers führen würde.

Die mit dem Quecksilberthermometer ausgeführten Temperaturbestimmungen sind aus später zu erörternden Gründen ausserhalb des Intervalles von 0 bis 100⁰ von beträchtlicher Unsicherheit, welche mehrere Grade erreichen kann; aber auch innerhalb dieses Intervalles haften den Angaben dieses so unentbehrlichen Instrumentes eine ganze Reihe von Fehlerquellen an, welche zu vermeiden oder zu verbessern wir erst später Anleitung geben können.

Geschichtliches über das Thermometer [1]. Als Erfinder 3
des Thermometers ist wahrscheinlich Galilei zu bezeichnen, welcher (nach Viviani um 1593) in Padua, jedenfalls vor 1603, ein mit Luft gefülltes Instrument bei seinen Vorlesungen benutzte. Dasselbe bestand nach Castelli's Beschreibung aus einem Glasgefässe in Grösse eines Hühnereies, an welches ein ungefähr zwei Spannen langes Glasrohr von Strohhalmdicke angeschmolzen war. Das Gefäss wurde mit der Hand erwärmt und dann mit der Röhre abwärts in Wasser oder Wein getaucht, von welchem beim Abkühlen ein Theil in der Röhre emporstieg. Dieses Instrument war aber, wie schon Pascal 1643 bemerkte, vom Luftdruck abhängig. Es ist nicht bekannt, wer zuerst die Ausdehnung einer tropfbaren Flüssigkeit zum Thermometer benutzt hat. Um 1631 bediente sich schon der Arzt Jean Rey eines Wasserthermometers und um 1641 gab es bereits geschlossene Weingeistthermometer, von denen Pater Daviso 1654 eine genaue Beschreibung giebt. Als Fundamentalpunkte wurden damals einerseits die Bluttemperatur (37⁰ C.), andererseits die Temperatur einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz (— 21⁰ C.), manchmal auch die Kellertemperatur (ungefähr 8⁰ C.) benutzt.

Die Einführung des Eispunktes als Fundamentalpunkt ist dem Assistenten Boyle's, Hooke (1664), die des Siedepunktes des Wassers ist Huygens (1665) zu verdanken, welcher auch das Quecksilber als thermometrische Flüssigkeit empfahl [2]. Wir übergehen die mannigfaltigen Abänderungen und Vorschläge von Halley, Dalancé, Newton u. A. und bemerken, dass Fahrenheit das grosse Verdienst zuzuschreiben ist, um 1714 die ersten genauen Quecksilberthermometer angefertigt zu haben, wie aus seiner 1727 in den Phil. Trans. ver-

[1] Pernet, l. c., in Winkelmann's Handbuch der Physik.

[2] Gerland, Geschichte des Thermometers, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **13**, 340.

öffentlichten Abhandlung hervorgeht. Er hat auch zuerst in bestimmter Weise den Einfluss des Luftdruckes auf den Siedepunkt des Wassers nachgewiesen. Er nahm als Ausgangspunkt der Scala die Temperatur einer Kältemischung aus Schnee und Salmiak (= — 32° C.) und setzte, dem Duodezimalsystem gemäss, die Bluttemperatur = 96 = 12 mal 8, so dass der Siedepunkt des Wassers auf 212°, der Gefrierpunkt desselben auf + 32° seiner Scala fiel. Réaumur suchte 1730, wie schon vor ihm Andere, die Gradeintheilung auf eine Beziehung zur Volumzunahme des Weingeistes zu gründen und bezeichnete deshalb den Eispunkt mit 0, den Siedepunkt des Wassers, auf ungenaue Beobachtungen gestützt, mit 80. Dasselbe versuchte de L'Isle mit dem Quecksilber und gelangte so zu den Bezeichnungen 0° und 150° für Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers.

Linné hat zuerst den Eispunkt mit 0, den Siedepunkt mit 100° bezeichnet, während der Schwede Celsius 1736 ursprünglich umgekehrt den Gefrierpunkt mit 100° und den Siedepunkt mit 0° bezeichnet hat. Christin in Lyon empfahl auf Grund sorgfältiger Untersuchungen 1740 das Quecksilberthermometer und 1743 die jetzt gebräuchliche, von Linné stammende Scala des nach Celsius benannten Thermometers.

Interessant ist der zuerst von Rinaldini, dann wieder von de Luc 1772 gemachte Vorschlag, die Graduirung des Thermometers auf calorimetrischem Wege zu begründen, indem die specifische Wärme des Wassers als constant angenommen und die Temperaturen zwischen 0 und 100° aus Mischungen von eiskaltem und siedendheissem Wasser hergestellt werden. Demgemäss würde z. B. die Temperatur 50° C. als diejenige einer Mischung aus gleichen Theilen eiskalten und siedenden Wassers zu definiren sein. De Luc empfahl das Quecksilberthermometer, weil es sich dieser Definition am nächsten anschliesse; bezüglich der Eintheilung schloss er sich Réaumur und Fahrenheit an.

Amontons construirte zuerst 1703 ein auf die Spannungszunahme der Luft gegründetes Luftthermometer, welches Daniel Bernoulli zu verbessern suchte.

Tobias Mayer und Lambert verfolgten die Ideen Amontons weiter. Der Erstere gab seinem Thermometer eine „scala expansionum aeris", welche am Eispunkte mit 1000, am Siedepunkte mit 1380 bezeichnet war. Der Letztere machte zuerst darauf aufmerksam, dass der absolute Nullpunkt jener Temperatur entsprechen würde, bei welcher die Luft so dicht sei, dass sich ihre Theilchen berühren. Auch brachte er bei seinem Luftthermometer bereits die wichtigsten Correctionen an. Die nach seinem Tode 1779 herausgegebene Pyrometrie ist als die wissenschaftliche Grundlage der Thermometrie zu betrachten. Wir kommen auf die weiteren Untersuchungen des Luftthermometers an späterer Stelle zu sprechen.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass die Construction des Thermometers erst langsam und nach mancherlei Verwirrung zum Ziele gelangte. Es ist dabei die Thatsache bemerkenswerth, dass die Engländer und Amerikaner die Scala des Deutschen Fahrenheit, die Franzosen die nach dem Schweden Celsius benannte Scala und die Deutschen die des Franzosen Réaumur angenommen haben. Gegenwärtig ist die Celsiusscala in wissenschaftlichen Kreisen am weitesten verbreitet und nur noch in England und Amerika die Fahrenheit'sche Scala vorherrschend gebraucht. Wenn auch die Graduirung des Thermometers mit Hülfe der beiden Fundamentalpunkte Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers und die Gradeintheilung auf Grund der Ausdehnung des Quecksilbers in Glasgefässen (beim Quecksilberthermometer), sowie auf Grund der Spannungszunahme der Gase (beim Gasthermometer) praktisch die zweckmässigste ist, so ist doch nicht zu übersehen, dass diese Graduirung zunächst eine rein willkürliche ist. Die theoretisch begründetste und demnach vorzüglichste Temperaturscala ist dagegen die von W. Thomson vorgeschlagene, auf thermodynamischen Principien beruhende absolute Scala, von welcher an späterer Stelle die Rede sein wird.

Methoden und Apparate zur Bestimmung der Fundamentalpunkte. Bestimmung des Siedepunktes (des Punktes 100°). Der Definition der Celsiusscala entsprechend sollte dieselbe in dem Dampfe von reinem Wasser geschehen, welches beim Normaldrucke siedet[1]). Da ein solcher Druck selten zu Gebote steht, so müsste er künstlich hergestellt werden. Bequemer ist es dagegen mit Hülfe der unten angegebenen Tafel, die dem jeweiligen Atmosphärendrucke entsprechende Siedetemperatur zu ermitteln und mit der am Thermometer beobachteten zu vergleichen, woraus man dann die anzubringende Verbesserung der abgelesenen Temperaturen in der Nähe von 100° erhält. 4

Das anzuwendende Wasser soll destillirt sein; doch erhält man auch mit gewöhnlichem Trinkwasser genügend genaue Resultate, da, wie wir später hören werden, unter gewöhnlichen Umständen auch der Dampf von unreinem Wasser sehr nahe den Siedepunkt des reinen Wassers zeigt. Dagegen weicht die im siedenden Wasser selbst gemessene Siedetemperatur aus mehrfachen Gründen von der normalen ab. Der meist gebrauchte Apparat ist der ursprünglich von Rudberg angewendete, von Régnault modificirte und mit Manometer versehene in Fig. 4 (a. f. S.) abgebildete. Derselbe besteht aus dem Siedegefässe *A*, der inneren Dampfröhre *B* und dem äusseren Mantel *C*. Der obere

[1]) Unter Normaldruck versteht man den Druck einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe und 0° Celsius im Niveau des Meeres unter 45° Breite. (Siehe Bd. I, §. 138 und §. 30.)

geschlossene Theil des letzteren ist mit Reibung verschiebbar, um sich verschieden langen Thermometern anzupassen, welche durch einen Kork eingeführt, und in solcher Höhe befestigt werden, dass das Quecksilbergefäss etwa 10 cm hoch über dem Wasserspiegel bleibt. Es ist auch gut, dasselbe durch ein zwischengelegtes Sieb vor den etwa aufspritzenden Wassertropfen zu schützen. Die Quecksilberkuppe soll möglichst wenig über den Kork herausragen.

Die Röhre *r* dient zur Abführung des Dampfes; sie muss weit genug sein, um dem Dampfstrome keinen erheblichen Widerstand dar-

Fig. 4.

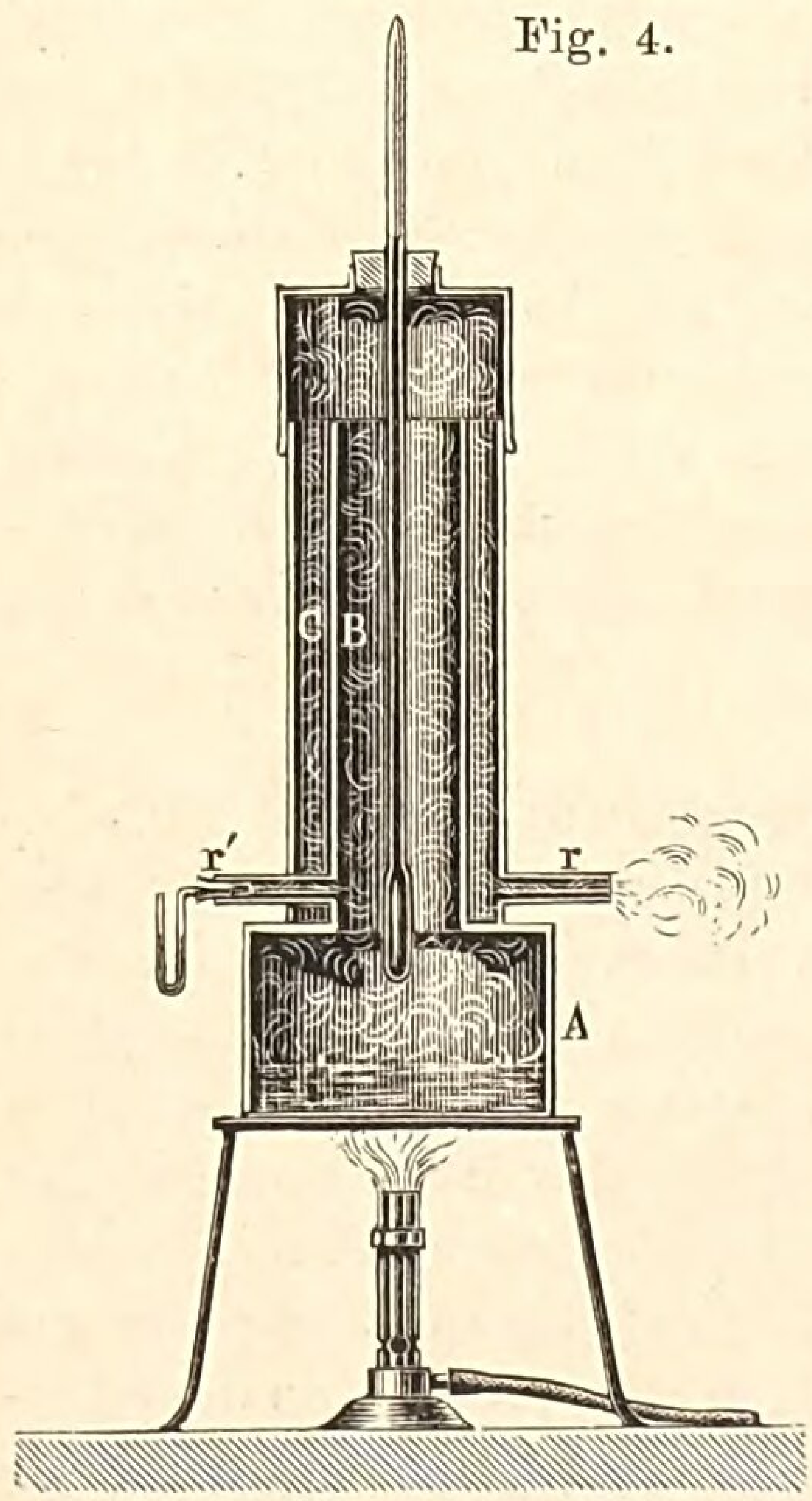
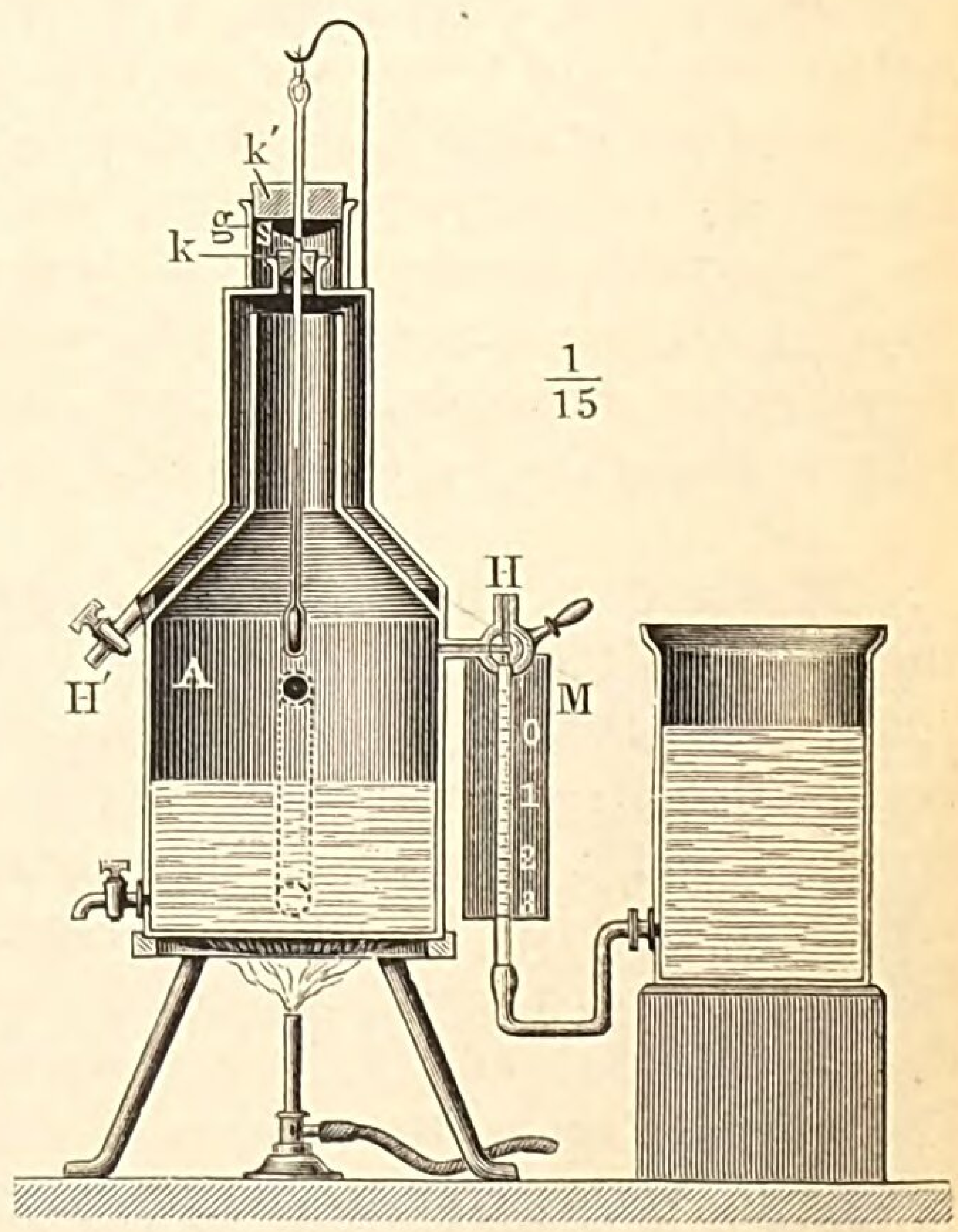


Fig. 5.



zubieten, da sonst der Druck im Innern höher sein würde, als der Atmosphärendruck und in Folge dessen auch die Siedetemperatur höher wäre, als diesem letzteren entspricht. Um sich von dieser Druckgleichheit zu überzeugen, hat man (nach Régnault) das Rohr *r′* mit dem Wassermanometer angefügt. Da aber in diesem Manometerrohre eine weniger hohe Temperatur herrscht, so kann, streng genommen, kein Druckgleichgewicht zwischen dem Dampfe im Manometer und jenem im Siedegefässe eintreten, sondern es wird eine fortwährende Destillation stattfinden. Dieser Umstand ist in der Praxis meist ohne Bedeutung, falls nur das Rohr *r* weit genug ist. Will man jedoch ganz einwurfsfrei verfahren, so empfiehlt sich der von Pernet[1]) beschriebene Apparat Fig. 5. In die Wandung des Dampfkessels *A*

[1]) Winkelmann's Handbuch der Physik, Bd. II, S. 2.

mündet der Stutzen eines Dreiweghahnes *H*, welcher gestattet, das Manometer *M* mit der Atmosphäre oder mit dem Kessel in Verbindung zu setzen. Der Ueberdruck in letzterem ergiebt sich aus der Differenz der Manometerstände bei den beiden Hahnstellungen. Je nachdem man die Abdampfhähne *H*, *H'* ganz öffnet oder theilweise verschliesst, können Ueberdrucke von 0 bis zu 10 cm Wasserhöhe erzielt werden. Der beobachtete, auf Quecksilbersäule umgerechnete Ueberdruck ist zum reducirten Barometerstande zu addiren, um den Druck zu erhalten, bei welchem der Siedepunkt beobachtet wird.

Der conisch ausgehöhlte, nicht dicht schliessende Kork *k* lässt Dampf in den von einem Glascylinder *g* umhüllten und durch den

Fig. 6.

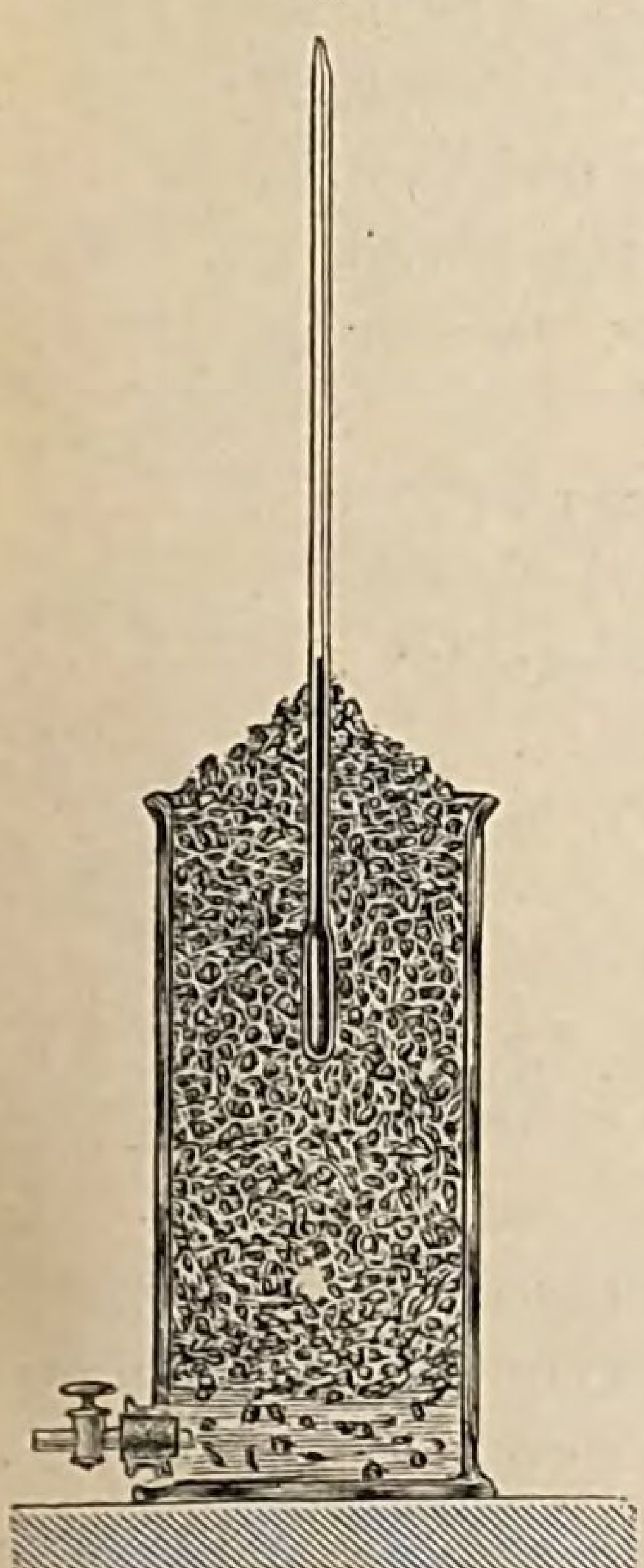
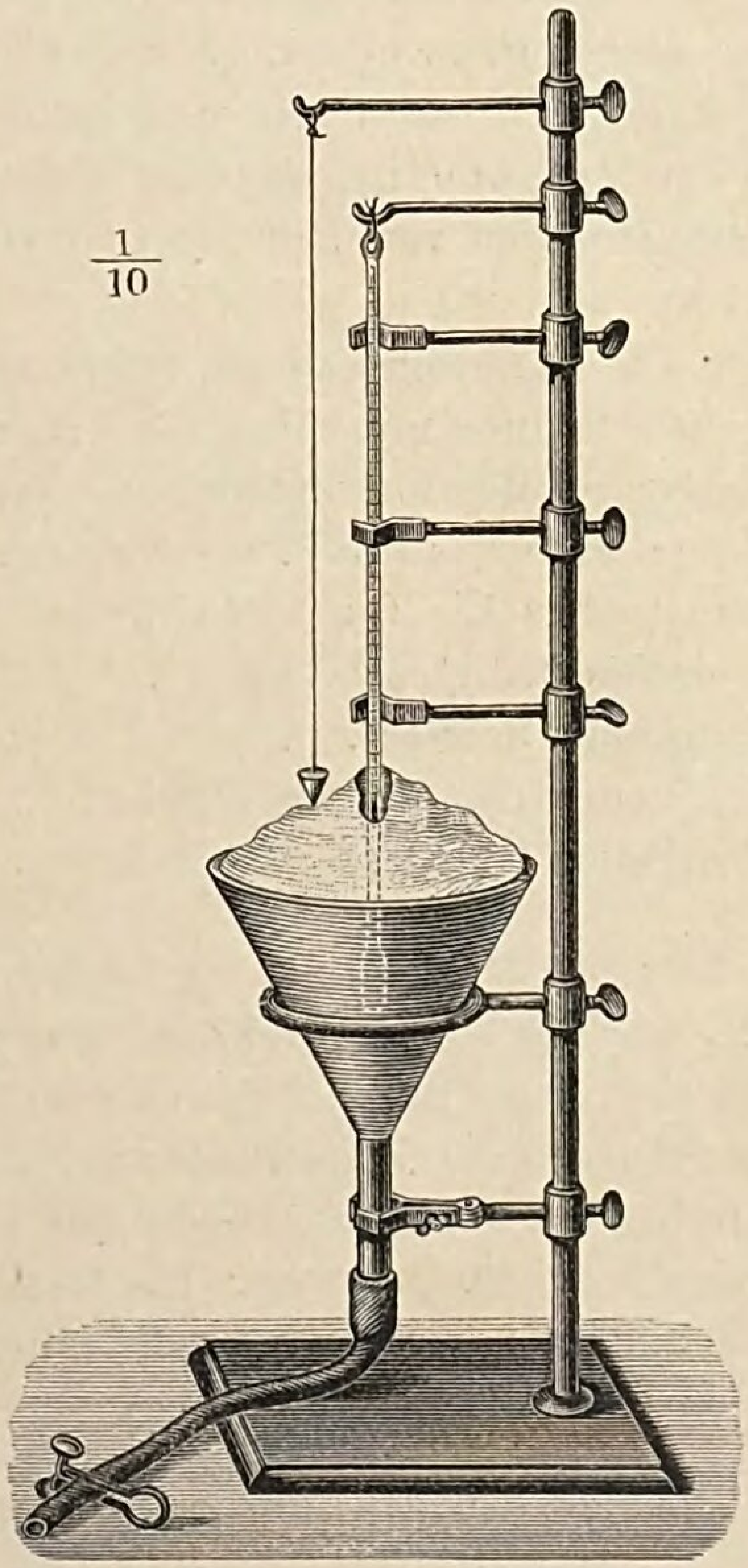


Fig. 7.

$\frac{1}{10}$



oberen Kork *k'* ebenfalls nicht dicht abgeschlossenen Raum eindringen. Man kann dann den Stand *s* der Quecksilberkuppe durch das Glas hindurch beobachten, wobei nur die Röhre von Fett rein zu halten ist, damit das condensirte Wasser glatt abläuft. Das Thermometer wird durch einen Drahtbügel gehalten. Eine Correction wegen des herausragenden Fadens wird auf diese Weise vermieden.

Die theoretische Höhe der Siedetemperatur erhält man für verschiedene (auf 0^0 reducirte) Barometerstände aus der Tabelle in §. 47

Zur Bestimmung des Eispunktes bedient man sich eines Apparates nach Fig. 6 oder besser nach Fig. 7 (a. v. S.), bestehend aus einem gläsernen Gefässe mit Ablaufvorrichtung, welche geschlossen werden kann. Das Thermometer wird mit Hülfe eines Senkels senkrecht gestellt und in passender Weise festgehalten. Ist es ein Stabthermometer, so wird es so befestigt, dass man es umdrehen kann, um den Parallaxenfehler bei der Ablesung zu vermeiden. Das Gefäss wird mit reinem Schnee oder mit zerkleinertem reinen Eise unter Zugabe von so viel destillirtem Wasser, dass die Zwischenräume eben ausgefüllt erscheinen, gehäuft angefüllt und das Thermometer bis über den Eispunkt eingehüllt. Zur Ablesung wird dann so viel Eis entfernt, als nöthig ist, um die Quecksilberkuppe zu beobachten. Dieselbe sinkt zuerst rasch, dann langsamer, erreicht einen tiefsten Stand und steigt dann wieder ganz allmälig. Der tiefste Stand ist abzulesen. Das angewendete Eis soll rein und insbesondere frei von Salzen sein; doch ist nicht nothwendig, dass es absolut chemisch rein sei. Nach den Untersuchungen von Pernet und von Marek wurde gefunden:

	Schmelzpunkt
Eis aus chemisch reinem, luftfreiem Wasser	0,0000
Reiner Schnee mit seinem Schmelzwasser befeuchtet .	— 0,0011
Reiner Schnee mit destillirtem Wasser befeuchtet . .	— 0,0004
Natürliches Eis (aus Flusswasser), geschabt	— 0,0017
Künstliches Eis (aus destillirtem Wasser), befeuchtet mit destillirtem Wasser	— 0,0017
Trockener Schnee	— 0,0060
Trockenes Kunsteis, geschabt	— 0,0519
Trockenes Kunsteis, gestossen	— 0,0919

Der trockene Schnee und das trockene Eis sind leicht noch unterkühlt, wie die letzten drei Zahlen erweisen, man hat daher dafür Sorge zu tragen, dass durch Schmelzwasser oder durch zugegebenes destillirtes Wasser die Zwischenräume ausgefüllt seien. Man vermeidet dadurch auch zu hohe Ablesungen in Folge Eindringens warmer Luft in die Zwischenräume der Eisstücke. Der Einfluss des Druckes auf die Schmelztemperatur ist so klein, dass er nicht berücksichtigt zu werden braucht.

5 **Die Fehlerquellen des Quecksilberthermometers.** Da Temperaturbestimmungen nicht allein in der Wärmelehre, sondern bei fast allen anderen physikalischen Messungen vorkommen und in den meisten Fällen mittelst des Quecksilberthermometers ausgeführt werden, so halten wir es nicht für unzweckmässig, die Behandlungsweise dieses wichtigen Instrumentes und die dabei anzubringenden Vorsichtsmaassregeln und Correctionen etwas ausführlicher zu besprechen, als sonst in Lehrbüchern zu geschehen pflegt.

Hat man an einem Quecksilberthermometer eine Temperatur abgelesen, so kann dieselbe aus den folgenden Ursachen fehlerhaft sein:

1. Wegen eines Ablesefehlers.
2. Wegen fehlerhaften Kalibers resp. fehlerhafter Eintheilung.
3. Wegen unrichtiger Bestimmung oder nachträglicher Verschiebung der Fundamentalpunkte.
4. Wegen des Einflusses eines äusseren oder inneren Druckes.
5. Wegen des vorstehenden Fadens.
6. Wegen Zurückbleibens oder todten Ganges.
7. Wegen des Einflusses der Glasausdehnung.

Wir wollen diese Fehlerquellen nach einander kennen lernen:

Ein Ablesefehler entsteht am ehesten durch eine schiefe Schaurichtung, insbesondere, wenn die Scala weit vom Quecksilberfaden entfernt ist. Man vermeidet einen solchen Parallaxenfehler durch Benutzung eines Spiegels (Bd. II, 1. Abth., S. 45) oder besser eines Ablesefernrohrs. Sind die Theilstriche nur fein genug, so wird ein geübter Beobachter stets auf $\frac{1}{10}$ einer Abtheilung genau schätzen. Es ist also, da man ein feines Thermometer leicht in Zehntelgrade eintheilen kann, ein Ablesefehler über $\frac{1}{100}$ Grad wohl zu vermeiden. Es ist meistens überflüssig, die Ablesegenauigkeit noch weiter zu treiben, da andere unvermeidliche Fehler doch keine grössere Genauigkeit zu erreichen gestatten.

Fehler im Kaliber oder in der Theilung der Thermometerröhre. Das Ideal einer Thermometerröhre wäre eine vollkommen cylindrische mit einer genauen Längentheilung versehene Röhre, deren Längentheilung dann zugleich eine genaue Volumtheilung wäre. Da eine solche genau cylindrische Röhre nicht aufzutreiben ist, so kann man diesem Uebelstande auf zweierlei Weise Rechnung tragen. Entweder sucht man von vornherein eine richtige Volumtheilung anzufertigen, oder man versieht die Röhre nur mit einer richtigen Längentheilung, die man durch Anbringung von Correctionen in eine Volumtheilung umrechnet. Nach der ersten Methode verfährt man meist in der Weise, dass man die Röhre vor Anfertigung des Thermometers durch Verschieben eines Quecksilberfadens in eine Reihe von Abschnitten gleichen Volums und diese je in eine gleiche Anzahl von Theilen eintheilt. Da es auf diese Weise nicht möglich ist, die Scala so herzustellen, dass das nachher daraus gefertigte Thermometer auch nur annähernd mit der Celsiusscala übereinstimmt, so ist jede Ablesung erst auf Celsiusgrade umzurechnen. Solche Thermometer mit willkürlicher Scala waren insbesondere bei französischen Experimentatoren früher im Gebrauche. Soll die Theilung mit der Celsiusscala wenigstens annähernd übereinstimmen, so wird das Thermometer zuerst fertig gestellt, dann der Fundamentalabstand durch eine Kalibration mit abgetrennten Fäden in gleiche Volumabschnitte und diese dann

je in eine gleiche Anzahl von Graden getheilt. Wegen der hierbei nie ganz zu vermeidenden, sprungweise veränderlichen Fehlerreste ist diese Methode für Thermometer wissenschaftlichen Ranges nicht zu empfehlen und wird nur für die gewöhnlichen Thermometer des Handels noch angewendet. Für Thermometer zu wissenschaftlichem Gebrauche, also insbesondere auch für Thermometer-Etalons, verzichtet man von vornherein auf die Anbringung einer genauen Volumscala, man versieht dieselben statt dessen mit einer richtigen Längenscala, wobei es allerdings bequem ist, wenn dieselbe so nahe als möglich mit der Celsiusscala übereinstimmt. Man bestimmt daher nach Anfertigung des Thermometers die Fundamentalpunkte und theilt ihren Abstand in 100 gleich lange Theile und deren decimale Untertheile. Dann erst wird durch abgetrennte Fäden eine genaue Calibration vorgenommen. Aus derselben ergeben sich die Kalibercorrectionen der Ablesungen, durch deren Anbringung die Längentheilung in eine Volumtheilung umgerechnet wird. Hierbei werden der Nullpunkt und der 100-Punkt vorläufig als richtig angenommen. Wegen der allmäligen Verschiebung (und auch wegen allfälliger Fehler in der Bestimmung) der Fundamentalpunkte sind die wegen des Kalibers corrigirten Ablesungen noch keine richtigen Celsiusgrade. Die Umrechnung auf diese erfolgt separat auf Grund der jeweilig nachzuprüfenden Fundamentalpunkte, wie wir dies weiter unten zeigen werden.

Man könnte allerdings die Correctionen so berechnen, dass sie nicht allein den Fehlern des Kalibers, sondern auch zugleich den Fehlern der Fundamentalpunkte Rechnung tragen, so dass die Anbringung der Correctionen an die Ablesungen direct die wahren Celsiusgrade liefern würde. Allein dies ist im Allgemeinen deshalb nicht zu empfehlen, weil die Kalibercorrectionen, einmal richtig bestimmt, für immer dieselben bleiben, während die von der Unrichtigkeit der Fundamentalpunkte herstammenden Correctionen wegen der Verschiebung derselben mit der Zeit ihre Werthe ändern. Es ist daher stets besser, die Kalibercorrectionen getrennt von den anderen für sich zu ermitteln.

Die Ausführung der Kalibration erfordert die Abtrennung, Verschiebung und genaue Messung von Quecksilberfäden verschiedener Länge.

Die Abtrennung der Fäden erfolgt entweder sofort durch einen leichten seitlichen Stoss gegen das obere Ende der Röhre, der einen Theil des Quecksilbers durch das Princip der Trägheit in der Richtung der Röhrenaxe vorwärts bewegt. Gelingt dies nicht sofort, so kommt man meist auf folgende Weise zu Stande. Man stösst das Thermometer in umgekehrter senkrechter Stellung sanft auf die Tischfläche, wodurch das Quecksilber veranlasst wird, den leeren Raum der Röhre auszufüllen, wofür dann am Ende des Gefässes eine Vacuumblase entsteht. Durch rasches Wiederaufrichten des Instrumentes bringt man

diese Blase an den Eingang der Capillare, bevor noch alles Quecksilber aus derselben zurückfliessen konnte. Durch seitliches Klopfen erreicht man, dass das zurückfallende Quecksilber die Vacuumblase von unten nach oben anfüllt, so dass dieselbe am Eingange der Capillare verschwindet. Daselbst bleibt aber meist ein kaum sichtbares kleines Gasbläschen zurück, welches sich seitlich an das Glas ansetzt. Durch passendes Stossen bei horizontaler Lage erreicht man dann meistens, dass sich an dieser Stelle das Quecksilber trennt.

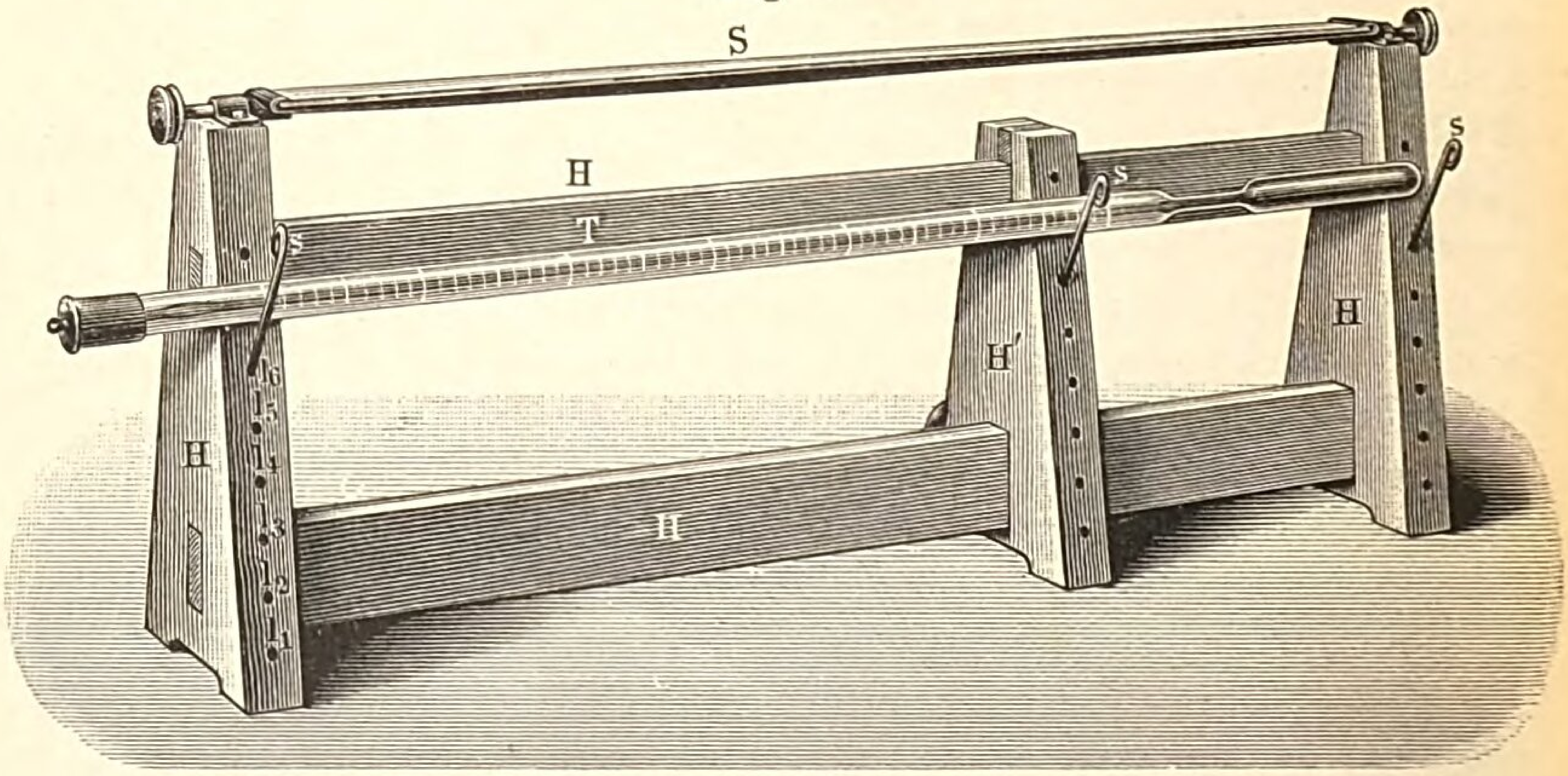
Nun gilt es noch, den so erhaltenen Faden auf die gewünschte Länge zu bringen. Man benutzt dabei den Umstand, dass das Quecksilber sich fast immer an derjenigen Stelle der Röhre wiederum trennt, wo es zuletzt zusammengeflossen ist, weil eben an dieser Stelle die geringe in der Röhre enthaltene Gasmenge sich seitlich an das Glas ansetzt und die Wiederabtrennung erleichtert.

Es darf jedoch diese Gasmenge nicht so gross sein, dass sie längs des ganzen Querschnitts die Quecksilbersäulen getrennt hält. Es muss vielmehr das Quecksilber an dem seitlich anhaftenden Bläschen vorbeifliessen können. Durch Abkühlen oder Erwärmen des Gefässes erreicht man, dass der oberhalb der Zusammenflussstelle befindliche Faden kürzer oder länger wird; hat er die gewünschte Länge, so wird er durch einen passenden Stoss abgetrennt. Die Reihe der Operationen ist daher zum Zwecke des Verlängerns des Fadens: Abkühlen, Zusammenfliessenlassen, Erwärmen, Abtrennen; zur Verkürzung des Fadens: Erwärmen, Zusammenfliessenlassen, Abkühlen, Abtrennen. Das Erwärmen geschieht in der Regel durch die Handwärme, das Abkühlen in der Luft, in kaltem Wasser, oder in Eis. Es gelingt so bei einiger Uebung meistens, Fäden bis auf $^1/_{10}$ eines Theilungsintervalles genau in gewünschter Länge zu erhalten. Nur sehr kurze Fäden sind schwer zu erhalten und zu verschieben. Ein Thermometer, an welchem keine Fäden abtrennbar sind, kann nicht kalibrirt und daher nur durch Vergleich mit einem anderen kalibrirbaren corrigirt werden.

Die Beobachtung der Fadenlängen erfolgt entweder mit freiem Auge oder mit Hülfe von schwach vergrössernden Lupen oder Mikroskopen, wobei das Hauptaugenmerk auf die Vermeidung einer Ablesungsparallaxe zu richten ist. Im ersten Falle thut eine einfache Vorrichtung, welche in Fig. 8 (a. f. S.) abgebildet ist, gute Dienste. Das hölzerne Gestell *H*, *H*, *H*, *H* trägt oben einen schmalen, um eine horizontale Axe drehbaren Spiegelstreifen *S* und hat eine Anzahl von Löchern *l* in verschiedener Höhe, in welche die Stifte *s* einzustecken sind, welche gestatten, die Entfernung des Thermometers *T* den verschiedenen deutlichen Sehweiten des Auges anzupassen. Das in der doppelten Entfernung *TS* vom Thermometer abstehende Auge des hinter dem Apparate befindlichen Beobachters erblickt sein eigenes Spiegelbild in demselben Abstande, in dem sich die Scala befindet, so

dass kein Accommodationswechsel nöthig wird. Das Holzstück H' ist horizontal verschiebbar und dann festzuklemmen, um den Apparat

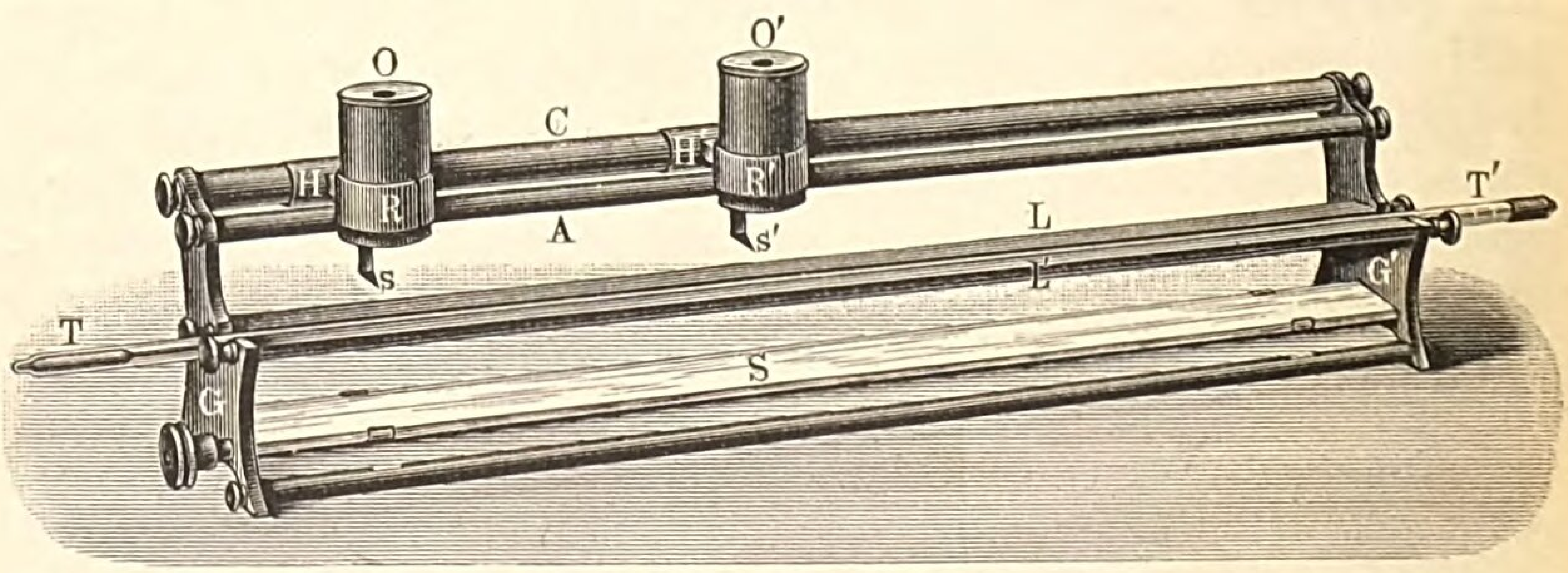
Fig. 8.



der verschiedenen Länge der Thermometer anzupassen. Falls der Quecksilberfaden nicht stehen bleiben will, wird der Apparat durch Unterschieben eines Keils schief gestellt.

Um mit Lupen arbeiten zu können, wurde dem Apparate die Form der Fig. 9 gegeben. Das aus schwarzgebeiztem Messing gefertigte

Fig. 9.



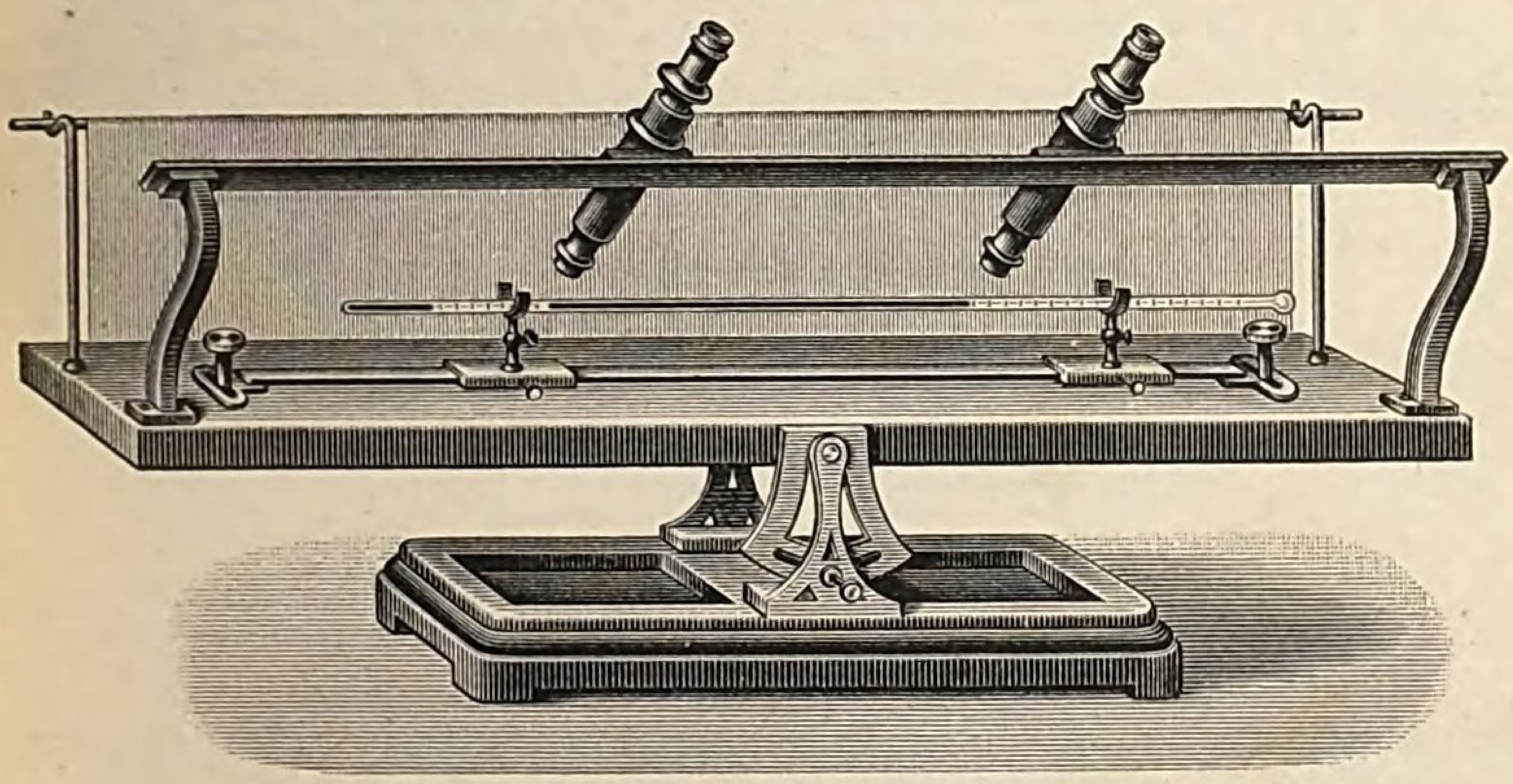
Gestell $G\,G'$ trägt zwei Lineale L, L', deren Kanten nach innen abgeschrägt sind und einen Zwischenraum zwischen sich lassen, in den das Thermometer $T\,T'$ gelegt wird. Die Breite dieses Zwischenraumes ist veränderlich und feststellbar. Der drehbare Spiegelstreifen S dient zur Beleuchtung von unten. Die Lupen O, O' sind in federnde Ringe R, R' gesteckt, welche selbst mittelst der Hülsen H, H' an der cylindrischen Stange C horizontal verschiebbar und um letztere in einer Verticalebene drehbar sind. Die Stange A begrenzt diese Drehung nach abwärts. Die an den Ringen R und R' angelötheten Spitzen s und s', welche sich in der Axe der Lupen nahe am Thermometer be-

finden, gestatten eine Einstellung und Ablesung ohne Parallaxenfehler, welcher mit den Lupen allein noch nicht zu vermeiden wäre.

Weitergehenden Anforderungen entspricht der von Pernet construirte, mit Mikroskopen ausgerüstete Messapparat (Fig. 10), welcher wohl keiner weiteren Erklärung bedarf. Das Gestell lässt sich neigen, um Fäden, welche in horizontaler Lage nicht stille stehen wollen, zum Stehen zu bringen.

Die Kalibrirmethoden lassen sich in zwei Gruppen bringen. Die erste Gruppe (Gay-Lussac, Hallström, Egen, Rudberg) umfasst

Fig. 10.



jene Methoden, bei welchen nicht mehr Beobachtungen gemacht werden, als zur Berechnung nothwendig sind; die zweite Gruppe (Bessel, A. v. Oettingen, Neumann, Thiesen) benutzt überschüssige Beobachtungen, aus denen nach der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinlichsten Werthe der Correctionen abgeleitet werden. Indem wir in Betreff der jetzt am meisten empfohlenen Methode nach Neumann-Thiesen auf die Originalanleitung [1]) verweisen, wollen wir hier die übersichtlichere und ebenfalls treffliche Methode von Rudberg erklären und an einem Beispiele vorführen.

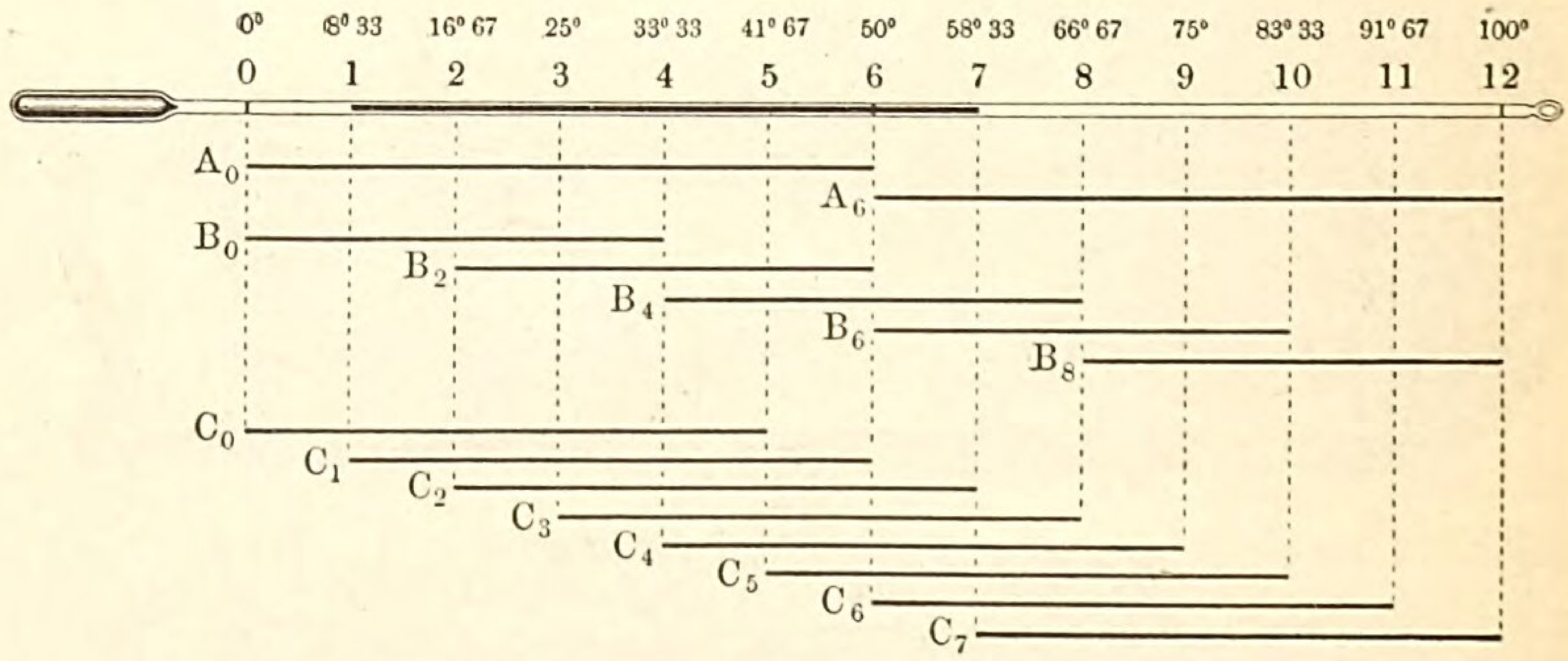
Kalibration eines Normalthermometers zwischen 0° und 100° in 12 Abtheilungen nach der Methode von Rudberg. 6 Wir brauchen hierzu drei Fäden, welche nahe den Längen $^1/_2$, $^1/_3$ und $^5/_{12}$ des Intervalls 0 bis 100, also nahe den Längen von 50°, $33^1/_3$° und $41^2/_3$° entsprechen. Das Schema (Fig. 11, a. f. S.) lässt übersehen, welche Lagen wir der Reihe nach diesen Fäden geben und wie wir ihre scheinbare Länge in diesen Lagen bezeichnen. Es bedeutet also z. B. B_4 die scheinbare Länge des zweiten Fadens in

[1]) Eine Darstellung derselben findet sich in Winkelmann's Handbuch, Bd. II, Abth. 2.

Graden, die er zeigt, wenn er das mittlere Drittel der Röhre einnimmt. Diese scheinbaren Fadenlängen werden erhalten, indem man von der Ablesung am oberen Ende die am unteren Ende subtrahirt.

Die für die „Hauptpunkte“ 1, 2, 3 . . . 12 auszumittelnden Correctionen seien mit K_1, K_2, K_3 bezeichnet. Ist also z. B. 50° abgelesen, so ist $50 + K_6$ die vom Kaliberfehler befreite Ablesung. Da diese Correctionen bei einem brauchbaren Thermometer nur allmälig mit dem Fortschreiten auf der Scala sich ändern, so gelten sie auch noch für die nächste Nachbarschaft der Hauptpunkte, also z. B. ist K_6 auch

Fig. 11.



noch als Correction für alle Ablesungen von 49 bis 51° anzunehmen. Diejenige Länge, welche der Faden in einer genau cylindrischen Röhre von gleichem Volum zeigen würde, nennen wir die wahre Fadenlänge. Wir bezeichnen sie mit A, B, C ohne Index. Zwischen der wahren Fadenlänge z. B. B und der scheinbaren Länge in irgend einer Lage zwischen zwei Hauptpunkten z. B. B_2 zwischen 2 und 6 gilt also die Beziehung $B_2 + K_6 - K_2 = B$, ebenso $B_4 + K_8 - K_4 = B$ etc. Es ist das diejenige Länge des Fadens, die man durch Subtraction der corrigirten unteren Ablesung von der corrigirten oberen Ablesung erhalten würde.

Um grössere Genauigkeit zu erzielen, Irrthümer im Ablesen aufzudecken und insbesondere um allmäligen geringen Aenderungen der Temperaturen Rechnung zu tragen, geht man mit jedem Faden die Reihe der Stellungen durch nach aufwärts und wieder nach abwärts, so dass jede Stellung zweimal zur Messung gelangt, wobei man überdies (wenn es leicht geht) beim Hingang die unteren, beim Rückgang die oberen Fadenenden mit den Theilstrichen coincidiren lässt. Die Beobachtungsresultate schreibt man am bequemsten in folgender Weise auf, wie es das folgende Beispiel ersehen lässt, welches an einem Normalthermometer von Fuess in Berlin erhalten wurde.

	Faden A reicht von	bis	A_0	A_6
Aufwärts	0,00	50,09	50,09	
	50,00	100,42		50,42
	bis	von		
Abwärts	49,56	100,00		50,44
	— 0,11	50,00	50,11	
	Mittel:		A_0 = 50,10	A_6 = 50,43

	Faden B reicht von	bis	B_0	B_2	B_4	B_6	B_8
Aufwärts	0,00	33,01	33,01				
	17,00	50,03		33,03			
	33,00	66,10			33,10		
	50,00	83,29				33,29	
	66,00	99,25					33,25
	bis	von					
Abwärts	66,66	100,00					33,24
	49,71	83,00				33,29	
	32,90	66,00			33,10		
	16,96	50,00		33,04			
	— 0,03	33,00	33,03				
	Mittel:		B_0 = 33,02	B_2=33,035	B_4 = 33,10	B_6 = 33,29	B_8=33,245

	Faden C reicht von	bis	C_0	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
Aufwärts	0,00	41,72	41,72							
	8,29	49,99		41,72						
	16,60	58,36			41,76					
	25,00	66,80				81,80				
	33,30	75,17					41,87			
	41,60	83,59						41,99		
	50,00	92,03							42,03	
	58,00	100,00								42,00
	bis	von								
Abwärts	58,01	100,00								41,99
	49,48	91,50							42,02	
	41,31	83,30						41,99		
	33,12	75,00					41,88			
	24,79	66,60				41,81				
	16,54	58,30			41,76					
	8,28	50,00		41,72						
	— 0,12	41,60	41,72							
	Mittel:		C_0 = 41,72	C_1 = 41,72	C_2 = 41,76	C_3 = 41,805	C_4 = 41,875	C_5 = 41,99	C_6 = 42,025	C_7 = 41,995

Um sich bei der numerischen Berechnung der Correctionen nicht zu irren, leitet man sich ein für allemal die allgemeinen Ausdrücke für dieselben ab, in welche man dann erst die Zahlenwerthe einsetzt. Diese Ableitung ist folgende:

Die Fäden A_0 und A_6 würden aneinandergestossen zusammen eine scheinbare Länge $A_0 + A_6$ haben[1]). Die wahre Länge $2A$ derselben wird daher sein:

$$2A = A_0 + A_6 + K_{12} - K_0,$$

mithin

$$A = \frac{A_0 + A_6 + K_{12} - K_0}{2} \quad \ldots\ldots \quad 1)$$

Aus $A_0 + K_6 - K_0 = A$ folgt:

$$K_6 = A - A_0 + K_0 \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

In ähnlicher Weise folgt aus: $B_0 + B_4 + B_8 + K_{12} - K_0 = 3B$ die wahre Länge von B:

$$B = \frac{B_0 + B_4 + B_8 + K_{12} - K_0}{3} \quad \ldots\ldots \quad 3)$$

Aus $B_0 + K_4 - K_0 = B$ folgt $K_4 = B - B_0 + K_0$. . 4)

„ $B_2 + K_6 - K_2 = B$ „ $K_2 = B_2 - B + K_6$. . 5)

„ $B_6 + K_{10} - K_6 = B$ „ $K_{10} = B - B_6 + K_6$. . 6)

„ $B_8 + K_{12} - K_8 = B$ „ $K_8 = B_8 - B + K_{12}$. . 7)

Für die wahre Länge des Fadens C ergeben sich zwei Werthe, welche mit einander übereinstimmen sollen, aus denen man das Mittel nimmt:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Aus } C_0 + C_5 + K_{10} - K_0 = 2C \text{ folgt } C = \dfrac{C_0 + C_5 + K_{10} - K_0}{2} \\ \text{„ } C_2 + C_7 + K_{12} - K_2 = 2C \text{ folgt } C = \dfrac{C_2 + C_7 + K_{12} - K_2}{2} \end{array}\right\}$$

also

$$C = \frac{C_0 + C_2 + C_5 + C_7 + K_{10} + K_{12} - K_0 - K_2}{4} \quad \ldots \quad 8)$$

Aus $C_0 + K_5 - K_0 = C$ folgt $K_5 = C - C_0 + K_0$. . 9)

„ $C_1 + K_6 - K_1 = C$ „ $K_1 = C_1 - C + K_6$. . 10)

„ $C_2 + K_7 - K_2 = C$ „ $K_7 = C - C_2 + K_2$. . 11)

„ $C_3 + K_8 - K_3 = C$ „ $K_3 = C_3 - C + K_8$. . 12)

„ $C_4 + K_9 - K_4 = C$ „ $K_9 = C - C_4 + K_4$. . 13)

„ $C_6 + K_{11} - K_6 = C$ „ $K_{11} = C - C_6 + K_6$. . 14)

[1]) Dabei ist wieder vorausgesetzt, dass die Fäden bei geringen Verschiebungen keine merkliche Aenderung der Länge erleiden, weil sich das Kaliber nur sehr allmälig ändert. Die Bestimmung von A wird desto genauer ausfallen, je näher $A_0 + A_{50} = 100^0$ ist.

Die numerische Berechnung unseres Beispieles erfolgt nun, indem man die gefundenen scheinbaren Fadenlängen der Reihe nach in die Gleichungen 1) bis 14) einsetzt. Für K_0 und K_{12} setzt man, wenn es sich ausschliesslich um Berechnung von Kalibercorrectionen handelt, die Werthe 0 ein[1]). Man erhält also zunächst:

$$A = \frac{A_0 + A_6}{2} = \frac{50{,}10 + 50{,}43}{2} = 50{,}265,$$

$$K_6 = A - A_0 = 50{,}265 - 50{,}10 = +\,0{,}165.$$

$$B = \frac{B_0 + B_4 + B_8}{3} = \frac{33{,}02 + 33{,}10 + 33{,}245}{3} = 33{,}122,$$

$$\begin{aligned} K_4 &= B - B_0 &&= 33{,}122 - 33{,}02 = +\,0{,}102.\\ K_2 &= B_2 - B + K_6 &&= 33{,}035 - 33{,}122 + 0{,}165 = +\,0{,}078.\\ K_{10} &= B - B_6 + K_6 &&= 33{,}122 - 33{,}29 + 0{,}165 = -\,0{,}003.\\ K_8 &= B_8 - B &&= 33{,}245 - 33{,}123 = +\,0{,}123. \end{aligned}$$

$$\left.\begin{aligned} C &= \frac{C_0 + C_5 + K_{10}}{2} = \frac{41{,}72 + 41{,}99 - 0{,}003}{2} = 41{,}8535\\ C &= \frac{C_2 + C_7 - K_2}{2} = \frac{41{,}76 + 41{,}995 - 0{,}078}{2} = 41{,}8385 \end{aligned}\right\}\text{Mittel } C = 41{,}846$$

$$\begin{aligned} K_5 &= C - C_0 &&= 41{,}846 - 41{,}72 = +\,0{,}126.\\ K_1 &= C_1 - C + K_6 &&= 41{,}72 - 41{,}846 + 0{,}126 = +\,0{,}039.\\ K_7 &= C - C_2 + K_2 &&= 41{,}846 - 41{,}76 + 0{,}078 = +\,0{,}164.\\ K_3 &= C_3 - C + K_8 &&= 41{,}805 - 41{,}846 + 0{,}123 = +\,0{,}082.\\ K_9 &= C - C_4 + K_4 &&= 41{,}846 - 41.875 + 0{,}102 = +\,0{,}073.\\ K_{11} &= C - C_6 + K_6 &&= 41{,}846 - 42{,}025 + 0{,}165 = -\,0{,}014. \end{aligned}$$

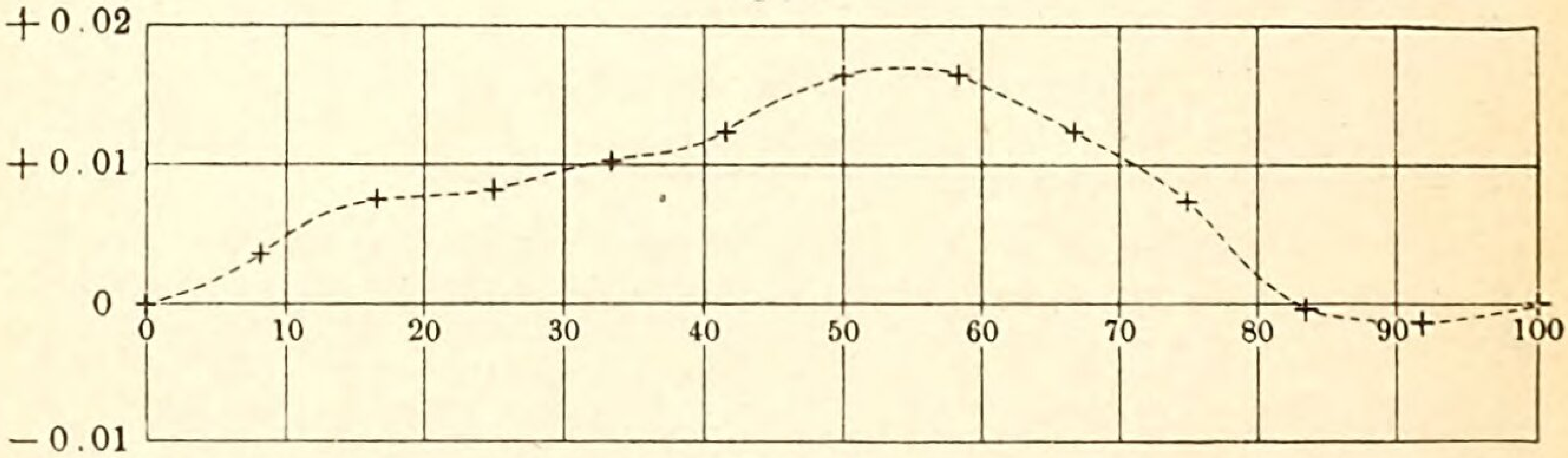
Ordnen wir die erhaltenen Werthe und fügen wir die den Theilpunkten entsprechenden Gradzahlen hinzu, so erhalten wir die folgende Tabelle der angenäherten Kalibercorrectionen:

Ablesung	Angenäherte Kalibercorrection	Verbesserung	Verbesserte Kalibercorrection
0°	$K_0 = 0$	0	0
8,333	$K_1 = +0{,}039$	+0,006	+0,045
16,667	$K_2 = +0{,}078$	+0,002	+0,080
25,000	$K_3 = +0{,}082$	0	+0,082
33,333	$K_4 = +0{,}102$	0	+0,102
41,667	$K_5 = +0{,}126$	—0,004	+0,122
50,000	$K_6 = +0{,}165$	+0,001	+0,166
58,333	$K_7 = +0{,}164$	—0,002	+0,162
66,667	$K_8 = +0{,}123$	0	+0,123
75,000	$K_9 = +0{,}073$	0	+0,073
83,333	$K_{10} = +0{,}003$	+0,001	—0,002
91,667	$K_{11} = +0{,}014$	+0,002	—0,012
100,000	$K_{100} = 0$	0	0

[1]) Wollte man direct die vollständigen Correctionen zur Umrechnung der Ablesungen in Celsiusgraden berechnen, so würde man für K_0 und K_{12} die Abweichungen der Fundamentalpunkte einsetzen, wobei K_0 und K_{12} positiv zu nehmen sind, wenn der Eispunkt unter dem Nullpunkt, bezw. der Siedepunkt am Thermometer tiefer steht als der aus dem Luftdruck berechnete Siedepunkt. Wir haben oben bereits erklärt, warum es zweckmässiger ist, die Kalibercorrectionen gesondert zu berechnen.

Dieselben Correctionen werden nun, wie Fig. 12 darstellt, auf Coordinatenpapier in passend vergrössertem Maassstabe als Ordinaten aufgetragen und die erhaltenen Punkte zu einer continuirlichen Curve verbunden. Man übersieht dann sofort, ob das untersuchte Thermometerrohr ein gutes oder schlechtes ist, ob die Anzahl der bestimmten

Fig. 12.



Correctionen genügt oder nicht. Diese Curve dient dann zur graphischen Interpolation der Correctionen für zwischenliegende Ablesungen oder zur Herstellung einer ausführlichen, von Grad zu Grad fortschreitenden Correctionstabelle. Vorher ist jedoch noch eine Controle der Rechnung vorzunehmen, welche zugleich noch zu einer oft nicht zu vernachlässigenden weiteren Verbesserung der Correctionen führen kann. Die Anbringung der Kalibercorrection an den Ablesungen verwandelt die letzteren in solche, welche eine genau cylindrische Röhre gleichen Volums geliefert hätte. Die aus den so verbesserten Ablesungen berechneten scheinbaren Längen eines Fadens müssen daher alle gleich gross ausfallen. Hierin liegt die Controle. Zeigen sich kleine Abweichungen, die nicht etwa Rechnungsfehler sind, so können diese nur daher rühren, dass wir die für einen Punkt der Scala gültige Correction auch für die Nachbarschaft gültig angenommen haben, bezw. vorausgesetzt haben, dass kleine Verschiebungen eines Fadens dessen Länge nicht ändern. Wir wollen gleich an dem gewählten Beispiele zeigen, wie diese Controle und Verbesserung vorzunehmen ist. Wir addiren in dem Beobachtungsschema zu jeder abgelesenen Zahl die zugehörige, aus der Curve zu entnehmende Correction und rechnen so die corrigirten Ablesungen, deren Differenzen dann die corrigirten Fadenlängen liefern, mit denen dann einfach die frühere Rechnung wiederholt wird, so, als hätte man diese corrigirten Zahlen direct abgelesen [1]). Die Correctionen, welche bei dieser Rechnung herauskommen, sind die in der dritten Columne obiger Tabelle angeführten Verbesserungen, welche, zu den angenäherten Correctionen addirt, die verbesserten definitiven Kalibercorrectionen liefern.

Wie man sieht, erreichen diese Verbesserungen in unserem Bei-

[1]) Wir geben, um Raum zu sparen, die Details dieser einfachen Rechnung nicht wieder.

spiele nirgends ein ganzes Hundertstel Grad. Die Tausendstel sind aber ohnedies nicht mehr sicher.

Würde sich bei dieser Untersuchung ergeben, dass die Werthe der einzelnen Correctionen so stark auf und ab schwanken, dass man nicht mit genügender Sicherheit eine continuirliche Curve hindurchziehen, bezw. Zwischenwerthe interpoliren kann, so müsste man, falls man nicht lieber vorzieht, ein so mangelhaftes Instrument ganz bei Seite zu legen, die Kalibration auf die doppelte Anzahl von Intervallen, also auf 24, ausdehnen, was mittelst eines vierten Fadens von $^{11}/_{24}$ der ganzen Länge in analoger Weise ausführbar wäre.

Häufig benöthigt man an einem Thermometer nicht die Kenntniss aller Correctionen, sondern nur jener in dem Intervalle, in dem man arbeitet. So z. B. handelt es sich oft darum, ein Thermometer, welches nur von 0 bis gegen 40° reicht (meteorologische, calorimetrische Thermometer), zu corrigiren. Da verfährt man am besten so, dass man an einem Normalthermometer durch einen Faden von $33^1/_3{}^0$ Länge, den man in die Lagen B_0, B_4 und B_8 bringt, lediglich die Correction für den Punkt 33,3° bestimmt und dann durch Vergleichung in einem Bade diese Correction auf das kürzere Thermometer überträgt. Hierauf wird dann dieses letztere zwischen 0 und 33 ganz ähnlich kalibrirt, wie oben gezeigt wurde, wobei man in der Regel mit den Fäden A und B ausreichen wird, da man mit denselben das Intervall 0 — 33,3 in sechs Theilintervallen kalibriren kann.

Die Fehler der Fundamentalpunkte. Die dritte und nächst wichtigste Fehlerquelle ist die unrichtige Bestimmung oder nachträgliche Verschiebung der Fundamentalpunkte. 7

Die Nullpunktsbestimmung kann zu niedrig ausfallen:

a) wenn der Schnee oder das Eis nicht rein sind, da die Gegenwart löslicher Substanzen den Schmelzpunkt erniedrigt;

b) wenn das Eis unter Null abgekühlt war und man nicht lange genug bis zum Eintritt der Schmelztemperatur gewartet hat.

Die Nullpunktsbestimmung kann noch leichter zu hoch ausfallen:

c) wenn sich zu viel Schmelzwasser angesammelt hat, welchem durch Leitung höhere Temperatur ertheilt wurde;

d) wenn sich um die Röhre herum ein Luftcanal gebildet hat.

Ohne Einfluss sind Form und Material des Gefässes, ohne merklichen directen Einfluss ist die Aenderung des Luftdruckes, insofern die Schmelztemperatur dadurch nicht messbar alterirt wird. Ueber den indirecten Einfluss des Luftdruckes folgt später Näheres.

Die Siedepunktsbestimmung wird zu niedrig erhalten:

a) wenn der Dampf zu langsam entwickelt wird oder sich Luftströme beimischen;

b) wenn flüchtige Substanzen dem Wasser beigemischt sind (Ammoniak).

Der Siedepunkt kann zu hoch ausfallen:

c) wenn das Thermometer direct ins Wasser taucht oder davon bespritzt wird, insbesondere dann, wenn das Wasser lösliche Stoffe enthält oder nicht in Metallgefässen siedet;

d) wenn die Gefässwände oberhalb des Wasserniveaus über den Siedepunkt erhitzt werden;

e) wenn der Dampf so rasch entwickelt wird, dass im Siederaum der Druck merklich höher ist, als ausserhalb.

Ausserdem sind natürlich die etwaigen Fehler des Barometers hier von Einfluss. Luft in der Barometerleere erniedrigt den beobachteten Barometerstand und lässt den theoretischen Siedepunkt zu tief annehmen. Auch ist die Correction des Luftdruckes wegen der Aenderung der Schwere zu berücksichtigen.

Ganz besondere Beachtung erfordert aber noch die nachträgliche Verschiebung der Fundamentalpunkte; wir müssen dieses Thema eingehender besprechen.

Die Verschiebung der Fundamentalpunkte.

1. Der zeitige Eispunkt. Wenn man ein Thermometer bald nach seiner Anfertigung ins Eis stellt und darin lange Zeit belässt, so bemerkt man, dass der nach einigen Minuten erreichte tiefste Stand des Eispunktes sich wieder hebt. Diese Erhöhung geht anfangs rascher, dann immer langsamer vor sich; es dauert aber mehrere Jahre, bis sie aufhört und der Stand constant wird. Diese Erhöhung beträgt je nach der Glassorte bis zu 1 Grad und darüber. Die Thermometerfabrikanten lassen daher gerne die eben fertig geblasenen Thermometer längere Zeit abliegen, bevor sie deren Fundamentalpunkte bestimmen, oder sie setzen auch von vornherein den Nullpunkt um einige Zehntelgrade höher an, als er anfangs beobachtet wird, damit er später nicht allzu unrichtig werde.

Man nennt diesen von Zeit zu Zeit verschieden hohen Eispunkt des Thermometers (nach Pernet) den zeitlichen Eispunkt. Er sei mit z bezeichnet.

So oft man das Thermometer aus dem Eise nimmt und eine Zeit lang einer höheren Temperatur aussetzt, zeigt sich nach dem Wiedereinsetzen ins Eis der Eispunkt vertieft (deprimirt), und erst nach mehr oder weniger langer Zeit nähert sich der Eispunkt, und zwar anfangs rascher, später langsamer wiederum dem zeitlichen Eispunkt. Man kann diesen also als jenen Eispunkt definiren, den das Thermometer nach tagelangem Verweilen im Eise erreicht, nachdem die Nachwirkung früherer Erwärmung über 0^0 behoben ist.

2. Der maximal deprimirte Eispunkt. Nimmt man das Thermometer aus dem Eise und bringt es längere Zeit (stundenlang) oder wiederholt auf eine Temperatur t, so bemerkt man, dass die nachher im Eise zu beobachtende Depression desto grösser wird, je länger die Temperatur t gedauert, oder je öfter sie wiederholt wurde, dass aber doch für jede solche Temperatur t eine bestimmte, nicht zu überschreitende maximale Depression bestehe. Der so erhaltene tiefste Eispunkt heisst der für die Temperatur t maximal deprimirte Eispunkt. Er werde mit e_t bezeichnet. Er erhält sich nur kurze Zeit, indem sich das Thermometer, ins Eis zurückgebracht, bald wieder zu erholen beginnt und anfangs rascher, später immer langsamer dem zeitigen Eispunkte zustrebt.

Die maximale Depression ist ungefähr dem Quadrate der Temperatur proportional, durch die sie hervorgebracht wurde. Ist also z. B. diese maximale Depression für $t = 50^0 = 0{,}1^0$, so beträgt sie für $t = 100$ ungefähr $0{,}4^0$.

Nach längerem oder wiederholtem Erhitzen auf 100^0, also auch unmittelbar nach jeder Siedepunktsbestimmung des Thermometers, zeigt dasselbe im Eise den „für 100^0 maximal deprimirten Eispunkt“, den wir in der Folge mit e_{100} bezeichnen wollen.

Man erklärt sich diese Erscheinung durch die Eigenschaft des Glases, vermöge welcher dasselbe die durch höhere Temperatur erlangte Volumvergrösserung nicht sofort nach dem Abkühlen wieder vollständig reparirt (thermische Nachwirkung), sowie ja auch die mechanisch hervorgebrachten Formänderungen elastischer Körper nicht sofort nach dem Aufhören der deformirenden Kräfte vollständig rückgängig gemacht werden (elastische Nachwirkung). Das bei der Anfertigung und Füllung hoch erhitzte Thermometergefäss behält also einen Rest seiner Volumvergrösserung auch nach dem Einsenken ins Eis noch längere Zeit zurück und zieht sich erst allmälig auf jenes kleinere constante Volum zusammen, welches der Temperatur 0^0 eigentlich zukommt [1]). Das Quecksilber wird daher nur allmälig aus dem Gefässe in die Röhre gepresst, und es erklärt sich so die Erscheinung des allmälig steigenden zeitlichen Eispunktes. Jede nochmalige Erwärmung unterbricht diesen Process und macht ihn theilweise rückgängig, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze, welche von der Höhe der Erwärmung abhängt; hieraus erklärt sich die Erscheinung des deprimirten und des maximal deprimirten Eispunktes.

3. Der maximal deprimirte Siedepunkt. Es ist klar, dass diese Volumänderungen des Thermometergefässes auch auf den Siedepunkt Einfluss ausüben müssen. Es ist aber nicht möglich, jenen Siedepunkt zu beobachten, welcher dem zeitigen Eispunkte entspricht,

[1]) Durch sehr allmäliges Abkühlen von hoher Temperatur an kann dieser Process beschleunigt werden.

weil ja durch die Erwärmung auf die Siedetemperatur bereits der zeitige Eispunkt in einen deprimirten verwandelt ist, weshalb der beobachtete Siedepunkt auch bereits ein deprimirter ist. Dauert das Sieden längere Zeit, so gelangt man zum „für 100^0 maximal deprimirten Siedepunkt“.

Ausgedehnte Untersuchungen [1]) haben nun ergeben, dass nur das Intervall zwischen diesem maximal deprimirten Siedepunkte und dem für 100^0 maximal deprimirten Eispunkte an einem Thermometer eine constante Grösse besitzt. Diese beiden Punkte allein eignen sich daher als Fundamentalpunkte. Daher die jetzt allgemein angenommene Regel, zuerst den Siedepunkt und gleich darauf den Eispunkt zu beobachten. Natürlich darf das Thermometer nicht etwa kurz vorher einer noch höheren Temperatur ausgesetzt gewesen sein, da sonst noch ein Rest einer noch grösseren Depression zurückgeblieben sein könnte.

8 **Einfluss der Glassorte auf die Verschiebung der Fundamentalpunkte; Jenaer Normalglas.** Aus dem Vorgetragenen geht hervor, dass eine genaue Temperaturmessung stets an dem Uebelstande leidet, dass jeder Thermometerstand von den vorausgegangenen Temperaturen beeinflusst wird. Durch die Untersuchungen von Régnault, dann insbesondere von R. Weber [2]), Dr. Schott in Jena und H. F. Wiebe [3]) ist jedoch nachgewiesen, dass dieser Uebelstand durch die Wahl einer passenden Glassorte sehr verkleinert werden kann. Es hat sich herausgestellt, dass jene Gläser, welche neben Kieselsäure und Kalk ungefähr gleiche Mengen von Kali und Natron enthalten, viel grössere thermische Nachwirkung besitzen, als jene Gläser, welche entweder nur Kali oder nur Natron enthalten. Beifolgende Tabelle giebt hierüber Aufschluss:

In dieser Tabelle sind die Glassorten so geordnet, dass sie von den thermometrisch unbrauchbarsten zu den besten fortschreiten. Vergleicht man die drei Jenaer Glassorten 1., 7. und 8., so sieht man, dass die Sorte 1., welche Natron und Kali enthält, die grösste Depression von $1{,}05^0$ erleidet, während die Sorten 7. und 8., welche nur Natron oder nur Kali enthalten, die kleinsten Depressionen 0,06 und 0,04 ergeben. Ebenso enthält das gute französische Hartglas nur 0,4 Kali neben 11,0 Natron, und giebt eine Depression von nur $0{,}1^0$. Von den beiden Thüringer Gläsern ist ebenfalls jenes das bessere, bei welchem der Gehalt der beiden Alkalien stärker differirt. Obwohl das Jenaer

[1]) Pernet, Beiträge zur Thermometrie I. Ueber die Nullpunktsdepressionen der Normalthermometer Carl's Rep., Bd. XI. Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures, Tome I—V. Guillaume, Traité de Thermométrie, Paris 1889. Winkelmann's Handbuch, Bd. II, Abth. II, S. 28.

[2]) Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1883.

[3]) Ebend. 1884, S. 843; 1885, S. 1021.

Chemische Zusammensetzung und thermische Nachwirkung verschiedener Glassorten.

Nr.	Glassorte	Kieselsäure	Natron	Kali	Kalk	Thonerde	Bleioxyd	Zinkoxyd	Magnesia	Manganoxyd	Borsäure	Depression für 100°
1.	Jenaer Glas XVII^{III}	69,0	15,0	10,5	—	5,0	—	—	—	—	—	1,05
2.	Thüringer Glas	66,7	12,7	10,6	8,7	0,5	—	—	0,2	0,1	—	0,66
3.	Thüringer Glas, andere Sorte	68,6	16,9	3,6	7,4	2,9	—	—	0,4	0,3	—	0,38
4.	Engl. Krystallglas	49,5	1,5	12,3	1,2	0,4	33,9	—	0,7	0,1	—	0,27
5.	Aelteres deutsch. Thermom.-Glas	64,7	1,5	18,9	13,4	0,8	—	—	0,3	—	—	0,15
6.	Französiches Flintglas	71,5	11,0	0,4	14,5	1,5	—	—	—	—	—	0,10
7.	Jenaer Normalglas	67,5	14,0	—	7,0	2,5	—	7,0	—	—	2,0	0,06
8.	Jenaer Glas $\text{XVIII}^{\text{III}}$	52,0	—	9,0	—	—	—	30,0	—	—	9,0	0,04

Glas 8. die kleinste Depression giebt, ist doch das unter 7. aufgeführte Jenaer Normalglas wegen seiner sonstigen Eigenschaften am besten geeignet und wird deshalb jetzt von den besseren Thermometerfabrikanten ausschliesslich verarbeitet. Es ist durch einen schwachen violett gefärbten Längsstreifen kenntlich gemacht. Die Einführung dieser Glassorte bedeutete einen bemerkenswerthen Fortschritt und eine grosse Erleichterung der genauen Temperaturmessung. Setzen wir, wie nahezu richtig ist, die Depressionen den Quadraten der Temperaturen proportional, so ergeben sich für Jenaer Normalglas nachfolgende maximale Depressionen:

für	100°	 0,06
„	90	 0,0486
„	80	 0,0384
„	70	 0,0294
„	60	 0,0216
„	50	 0,0150
„	40	 0,0096
„	30	 0,0054
„	20	 0,0024
„	10	 0,0006

Für die Zimmertemperaturen, bei welchen die Thermometer aufbewahrt werden, erreicht die maximale Depression also nicht 0,005°. Bei Beschränkung auf eine Genauigkeit von 1 Hundertstel Grad, welche

schon aus anderen Gründen selten überschritten wird, kann man daher für diese den Unterschied zwischen dem zeitigen und dem deprimirten Eispunkt vernachlässigen. Für Messungen über 30° kann man den maximal deprimirten Nullpunkt aus jenem für 100° mit genügender Annäherung berechnen, indem man die Depressionen den Quadraten der Temperaturen proportional setzt, bezw. sich eine Tafel wie die obige berechnet.

Bei Erwärmungen über 100° treten die Unterschiede verschiedener Glassorten noch mehr hervor. Ein aus gewöhnlichem deutschen oder französischen Glase hergestelltes Thermometer kann bei längerem Erhitzen auf 355°, wie Kraffts gezeigt hat, Depressionen um 6 bis 14° erleiden, während die aus Jenaer Normalglas nach Wiebe nach Erhitzen auf 300° noch nicht um 1° deprimirt werden [1]).

9 **Ausmittelung des Gradwerthes (Reductionsfactors) eines Thermometers.** Angenommen, das vorher kalibrirte Thermometer zeige im Dampfe den maximal deprimirten Siedepunkt s_{100}, darauf im Eise den für die Siedetemperatur maximal deprimirten Eispunkt e_{100}. Diese beiden Ablesungen seien, wenn nöthig, nach der Kalibercurve corrigirt. (Da die Correctionen k_0 und $k_{100} =$ Null angenommen wurden, so werden die in nächste Nähe davon fallenden Ablesungen selten merklicher Kalibercorrectionen bedürfen.) Das Barometer ergebe nach Reduction auf 0° den Barometerstand B_0. Aus der geographischen Breite φ und der Meereshöhe h berechnet man nach der Formel:

$$P = B_0\,(1 - 0{,}00259 \,.\, \cos 2\,\varphi)\;(1 - 0{,}000\,000\,196\,h)$$

den wahren Werth des Luftdruckes L, und entnimmt hierzu aus der später mitgetheilten Tabelle (§. 47) die wahre Siedetemperatur T. Es entspricht dann offenbar dem beobachteten Intervall $s_{100} - e_{100}$ ein wahres Temperaturintervall $= T$, man erhält daher den Werth R eines abgelesenen Grades in wahren Graden aus der Proportion $s_{100} - e_{100} : T = 1 : R$:

$$R = \frac{T}{s_{100} - e_{100}}.$$

R ist nun eine für dasselbe Thermometer dauernd geltende, wenig veränderliche Constante, mit welcher man jede abgelesene (vom Kaliber-

[1]) Für Messungen sehr hoher Temperaturen hat Dr. Schott in Jena eine besonders geeignete Glassorte 59^{III} hergestellt, welche erst bei 430° etwas erweicht und aus 72 Proc. Kieselsäure, 12 Proc. Borsäure, 11 Proc. Natron und 5 Proc. Thonerde besteht. Ein Thermometer aus diesem Glase ergab für 100° die maximale Depression = 0,02°. Eine 30stündige Erhitzung auf 300° hat den Eispunkt nur um 0,1 bis 0,2 gehoben. Dieses Thermometer war nach 12stündiger Erwärmung auf 100° langsam auf 32° abgekühlt worden, um die thermischen Nachwirkungen möglichst aufzuheben. Indem man dieses Thermometer mit einem indifferenten Gase unter höherem Drucke füllt, kann man dasselbe weit über den Siedepunkt des Quecksilbers bis über 500° gebrauchen. (Zeitschr. f. Instrumentenkde. XI, S. 330, 334; XII, S. 402.)

fehler corrigirte) Temperaturdifferenz zu multipliciren hat, um die richtig gestellte Temperaturdifferenz zu erhalten.

Hieraus ergiebt sich auch das Verfahren zur Correction einer absoluten Temperaturmessung. Ist a die Ablesung, so ist zunächst $a + k_a$ die vom Kaliberfehler befreite Ablesung. Ist z der derzeit gültige zeitige Eispunkt, so ist die corrigirte Temperatur t gegeben durch:

$$t = (a + k_a - z) R.$$

Fehler wegen äusseren und inneren Druckes und wegen vorstehenden Fadens. Willkürlicher Charakter der Thermometerscala. 10 Wie Egen zuerst gezeigt hat, ist der Luftdruck dadurch auf die Angaben eines Thermometers von Einfluss, dass er das Gefäss zu verkleinern strebt. Diesem äusseren Drucke wirkt von Innen der hydrostatische Druck der Quecksilbersäule entgegen; der letztere kann bei langen Thermometern bis zu einer halben Atmosphäre anwachsen. Andererseits verschwindet er bei horizontaler Lage des Thermometers, ist also sowohl von der Temperatur, als von der Neigung abhängig. Die Variationen des äusseren Druckes können Fehler bis zu 0,03 Grad, die des inneren Druckes bis zu 0,2 Graden verursachen, sind also keinesfalls zu vernachlässigen.

Man versteht unter dem äusseren Druckcoëfficienten β_a eines Thermometers die Standänderung in Graden Celsius, welche durch eine Variation des äusseren Druckes von 1 mm Quecksilbersäule hervorgebracht wird. Der Werth dieses Coëfficienten liegt, je nach der Wandstärke des Gefässes, zwischen $0{,}0001^0$ und $0{,}0004^0$.

Unter dem inneren Druckcoëfficienten β_i versteht man dieselbe Grösse für den Innendruck. Nach Untersuchungen von Amaury und Descamps ist (aus verschiedenen, hier nicht weiter zu besprechenden Ursachen):

$$\beta_i = \beta_a + 0{,}0\,000\,154 \text{ Grade per Millimeter Quecksilber.}$$

Der äussere Druckcoëfficient kann durch directe Versuche, bei welchen das Thermometer in luftverdünntem Raume beobachtet wird, ermittelt werden [1]. Der innere Druckcoëfficient kann, weniger sicher, aus vergleichenden Beobachtungen in senkrechter und horizontaler Lage ermittelt werden. Um dies bei verschiedenen Temperaturen auch im Dampfe ausführen zu können, sind (von Marek u. Chappuis) eigene Apparate construirt worden [2].

Die Correction wegen des Druckes geschieht nun in der Weise, dass man die Angabe des Thermometers auf den Fall reducirt, dass der äussere Druck = 760 mm, der innere = Null ist.

[1] Wobei das Thermometer durch Eintauchen in eine nicht verdampfende Flüssigkeit vor Temperaturänderungen geschützt werden muss.

[2] Guillaume, Thermométrie, p. 113.

Dies geschieht, indem man zu der abgelesenen Temperatur ein Correctionsglied hinzuaddirt, welches berechnet wird nach der Formel:

$$C = \beta_i l_t \frac{\delta_t}{\delta_0} sin.\alpha - \beta_a (H_0 - 760) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Hierin bedeuten β_i und β_a den inneren und äusseren Druckcoëfficienten, l_t die Höhe der Quecksilberkuppe über der Mitte des Reservoirs in Millimetern, δ_t und δ_0 die Dichten des Quecksilbers bei t und bei 0^0, α den Neigungswinkel des Thermometers gegen den Horizont, H_0 den auf 0^0 reducirten Barometerstand. Für $\frac{\delta_t}{\delta_0}$ kann in der Praxis wohl fast immer 1 gesetzt werden, ebenso ist bei senkrechtem Stande des Instrumentes $sin\,\alpha = 1$, so dass in der Regel obige Formel lautet:

$$C = \beta_i l_t - \beta_a (H_0 - 760) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1a).$$

Fehler wegen vorstehenden Fadens[1]. Die richtige Temperaturmessung setzt voraus, dass das ganze Quecksilber auf die zu messende Temperatur gebracht werde. Diese Bedingung sucht man wo immer möglich zu erfüllen. Da es aber oft nicht möglich ist, das Thermometer bis zur Kuppe des Quecksilbers zu versenken, so muss wegen des vorstehenden Fadens eine Correction angebracht werden Dazu muss man aber die mittlere Temperatur des hervorragenden Fadens kennen, welche nicht leicht zu bestimmen ist. Man misst sie eventuell durch ein zweites Thermometer, dessen Gefäss man in mittlere Höhe des hervorragenden Fadens anbringt. Bei genaueren Versuchen umgiebt man die Thermometerröhre mit einer weiteren, unten geschlossenen Röhre, die man mit einer Flüssigkeit füllt, deren Temperatur man ermittelt. Es sei

t die zu messende Temperatur,
t_a die abgelesene (von anderen Fehlern befreite) Temperatur,
τ die mittlere Temperatur des vorstehenden Fadens,
n die Anzahl der hervorragenden Grade des Fadens,

dann ist

$$t = t' + n\sigma\,(t' - \tau) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

wobei für σ der Werth 0,00 015 715[2] zu setzen ist. Diese Formel wird später begründet werden.

Da nach dieser Formel wegen zu kleinen Werthes von τ die Correction meist zu gross gefunden wird, so kann man nach Holtzmann's Vorschlag für σ den empirischen Werth 0,000 135 setzen.

Ein sinnreiches Verfahren, das schon 1784 von J. F. Luz, Oberkaplan in Gunzenhausen, erdacht, von Renou in St. Maur seit langer

[1] Ausführlicheres über diese Correction in Guillaume, Thermométrie, p. 188.

[2] Scheinbarer Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers in Jenaer Glas XVI^{III} zwischen 0^0 und 100^0.

Zeit angewendet und durch E. Guillaume neuerdings erdacht und empfohlen wurde, besteht darin, dass neben dem Thermometer eine mit Quecksilber gefüllte Capillare ohne Gefäss (Fadenthermometer) eingetaucht wird, deren Quecksilberkuppe gleich hoch steht, wie die des Thermometers und deren Gradtheilung bei vollem Eintauchen hergestellt wurde. Die Correction wegen des vorstehenden Fadens ist dann gegeben durch die Differenz der Ablesungen an beiden Quecksilberkuppen, multiplicirt mit dem Verhältnisse der Gradlänge an der Capillare zu derjenigen am Thermometer [1]).

Correctionstabelle wegen des vorstehenden Quecksilberfadens.

(Scheinbare Ausdehnung = 0,000155.)

Differenz zwischen der abgelesenen Temperatur und der mittleren Temperatur des Fadens	Anzahl der Grade des vorstehenden Fadens									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
10°	0,016	0,031	0,047	0,062	0,078	0,093	0,109	0,124	0,140	0,155
20°	0,031	0,062	0,093	0,124	0,155	0,186	0,217	0,248	0,279	0,310
30°	0,047	0,093	0,140	0,186	0,233	0,279	0,326	0,372	0,419	0,465
40°	0,062	0,124	0,186	0,248	0,310	0,372	0,434	0,496	0,558	0,620
50°	0,078	0,155	0,233	0,310	0,388	0,465	0,543	0,620	0,698	0,775
60°	0,093	0,186	0,279	0,372	0,465	0,558	0,651	0,744	0,837	0,930
70°	0,109	0,217	0,326	0,434	0,543	0,651	0,760	0,868	0,977	1,085
80°	0,124	0,248	0,372	0,496	0,620	0,744	0,868	0,992	1,116	1,240
90°	0,140	0,279	0,419	0,558	0,698	0,837	0,977	1,116	1,256	1,395
100°	0,155	0,310	0,465	0,620	0,775	0,930	1,085	1,240	1,395	1,550
110°	0,171	0,341	0,512	0,682	0,853	1,023	1,194	1,364	1,535	1,705
120°	0,186	0,372	0,558	0,744	0,930	1,116	1,302	1,488	1,674	1,860
130°	0,202	0,403	0,605	0,806	1,008	1,209	1,411	1,612	1,814	2,015
140°	0,217	0,434	0,651	0,868	1,085	1,302	1,519	1,736	1,953	2,170
150°	0,233	0,465	0,698	0,940	1,163	1,395	1,628	1,860	2,093	2,325

Nach directen Versuchen ermittelte Correctionstabellen sind von Rimbach für die hauptsächlichsten Thermometertypen mitgetheilt [2]).

Fehler wegen des Zurückbleibens oder todten Ganges der Thermometer. Man wird häufig momentan Temperaturen zu

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenk., Bd. 11, S. 69, 1891; Bd. 13, S. 58 u. 155, 1893.

[2]) Rimbach, Zeitschrift f. Instrumentenkunde Bd. 10, S. 153 (1890); Landolt und Börnstein, physik. chemische Tabellen 1894, S. 94.

messen haben, welche nicht vollständig constant sind. In diesem Falle wird die Messung beim Ansteigen zu niedrig, beim Absteigen zu hoch ausfallen. Diese Abweichungen werden durch zwei Ursachen hervorgerufen. Beim Ansteigen wird nämlich das Gefäss stets etwas wärmer sein als das Quecksilber und deshalb ist letzteres nicht allein in seiner wirklichen Ausdehnung zurück, sondern es findet in dem grösser gewordenen Gefässe disponiblen Platz, d. h. dessen scheinbare Ausdehnung wird noch geringer ausfallen als bei eingetretenem Gleichgewicht der Temperatur. Umgekehrt wird beim Sinken der Temperatur das Quecksilber noch länger ausgedehnt bleiben und überdies durch das Sichzusammenziehen des bereits weiter abgekühlten Gefässes weiter in der Röhre zurückgehalten als bei eingetretenem Gleichgewichte.

Diese Fehlerquelle kann nur durch die Art des Experimentirens, z. B. dadurch eliminirt werden, dass man aus den bei auf- und bei absteigender Temperatur gemachten Ablesungen das Mittel nimmt.

Hiervon zu unterscheiden ist eine andere Erscheinung, die bis jetzt wenig beachtet ist und die wir den t o d t e n Gang des Thermometers nennen wollen. Sie tritt insbesondere bei sehr engen Röhren in Folge der R e i b u n g der Quecksilbersäule an den Röhrenwänden auf und besteht darin, dass die Kuppe, wenn sie ansteigend einen constanten Stand erreicht hat, etwas zu tief, im entgegengesetzten Falle etwas zu hoch stehen bleibt. Giebt man z. B. zwei sehr empfindliche Thermometer in ein grösseres Wasserbad, dessen Temperatur der Umgebung sehr nahe und deshalb als ganz constant zu betrachten ist, nimmt dann eines der Thermometer heraus und erwärmt es nur sehr wenig und giebt es wieder ins Bad zurück, so wird es häufig um ein paar Hundertel Grade höher stehen bleiben. Umgekehrt beim Abkühlen. Mit den Depressionserscheinungen hat dieses Verhalten keinen Zusammenhang; dass es nur auf der Reibung beruht, geht daraus hervor, dass es insbesondere bei sehr engen und zwar viel mehr bei flachgedrückten als bei runden Röhren vorkommt, dass die Abweichung beim Erschüttern oft ganz oder zum Theil verschwindet, dass endlich die Abweichungen beim Steigen stets viel kleiner als beim Sinken sind. Letzteres erklärt sich, da sich beim Zurückziehen des Fadens Hohlräume bilden können, während die Ausdehnung, da sie mit grosser Kraft geschieht, die Reibung leichter zu überwinden vermag.

Man begegnet dieser Fehlerquelle dadurch, dass man allzuenge Röhren, insbesondere solche mit flachem Faden, vermeidet, dass man vor jeder Ablesung das Thermometer erschüttert und dass man die Messungen wo immer möglich so einrichtet, dass die Quecksilberkuppe ihren constanten Stand nicht sinkend, sondern steigend erreicht.

Aus dem bisher Vorgetragenen über die Fehlerquellen des Quecksilberthermometers geht zur Genüge hervor, dass eine genaue Temperaturmessung keine einfache und leichte Aufgabe ist.

Aber selbst, wenn wir alle bisher besprochenen Fehler vermieden oder durch Correctionen beseitigt hätten, würden wir zunächst noch nicht erreicht haben, dass Thermometer aus verschiedenem Glase unter einander übereinstimmen. Wir werden nämlich später zeigen, dass ein Theil der Ausdehnung des Quecksilbers (ungefähr $^1/_7$) durch die gleichzeitige Ausdehnung des Glases compensirt wird, so dass wir nur die Differenz zwischen der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers und jener des Glases, d. i. die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers, beobachten. Die Ausdehnung verschiedener Glassorten ist aber nicht bloss verschieden gross, sondern es ändert sich auch die Differenz beider in verschiedener Weise mit der Temperatur und aus letzterem Grunde stimmen auch Thermometer aus verschiedenem Glase nicht genau mit einander überein.

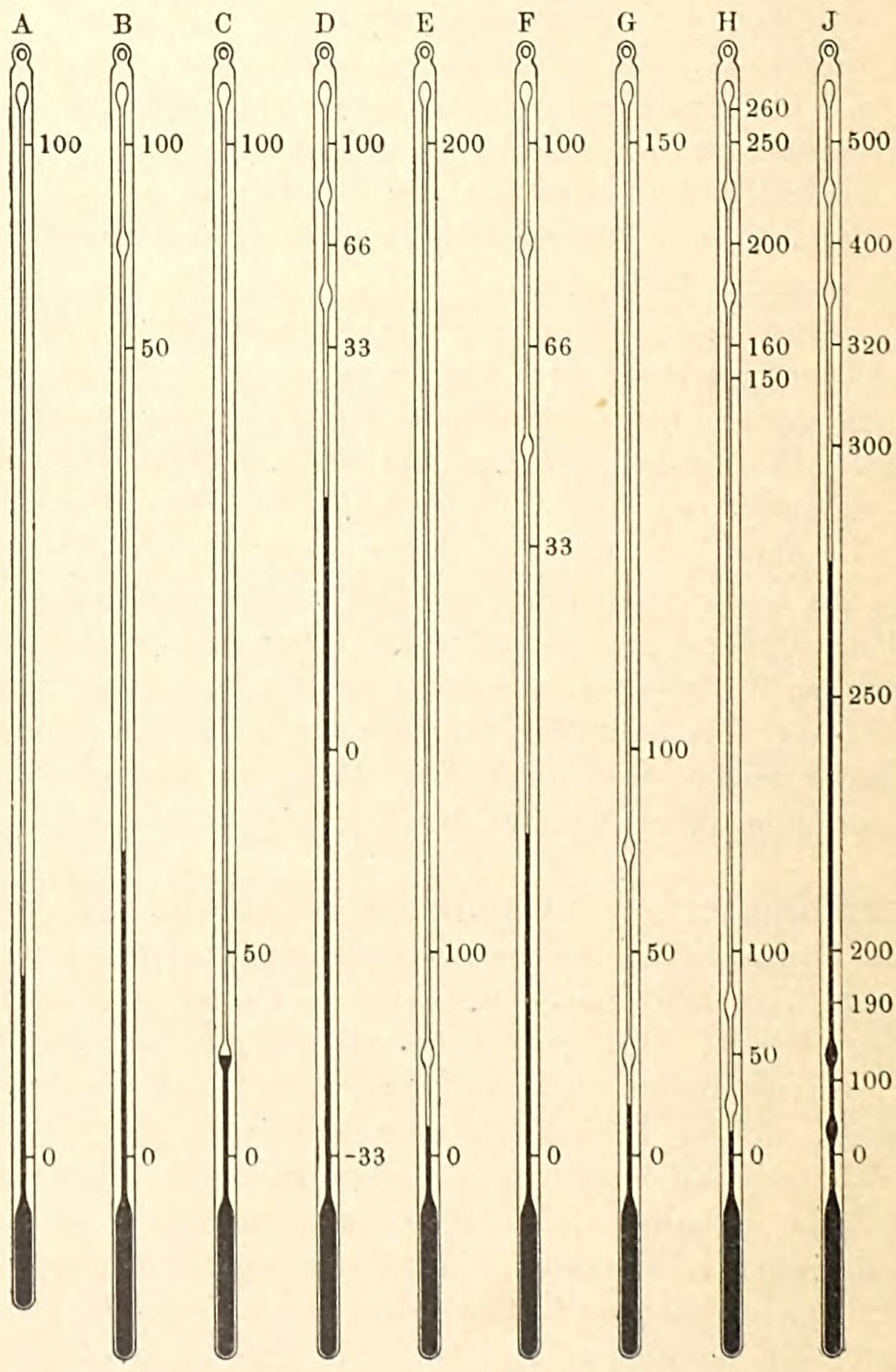
Aber selbst dann, wenn wir die Ausdehnung des Glases ganz beseitigt hätten, entstände noch die Frage, ob wir berechtigt sind, die Ausdehnung gerade des Quecksilbers als Maass der Temperatur zu betrachten. Thermometer, welche mit anderen Flüssigkeiten gefüllt werden, stimmen mit dem Quecksilberthermometer durchaus nicht überein. Da aber von vornherein keine dieser Flüssigkeiten das Vorrecht hat, mit seiner Ausdehnung die Temperatur zu messen, so beruht die Wahl des Quecksilbers zunächst auf einer rein willkürlichen und conventionellen Festsetzung, welche so lange eine provisorische bleibt, bis wir uns über die Definition der Temperatur geeinigt haben. Wir werden später zeigen, dass diese Wahl trotzdem eine glückliche war und uns vorläufig dieses Maasses der Temperatur bedienen.

Thermometer zu besonderen Zwecken. Das bisher beschriebene Thermometer, welches von einigen Graden unter Null bis einige Grade über 100° reicht und eine möglichst feine und genaue Eintheilung enthält, wird gewöhnlich als Normalthermometer bezeichnet. Ausser diesem sind aber noch eine Anzahl anderer Formen in Gebrauch, welche speciellen Zwecken dienen. Diejenigen unter ihnen, welche ebenfalls sowohl den Nullpunkt als auch den Siedepunkt auf ihrer Scala enthalten und überdies so eingerichtet sind, dass sie ohne Zuhülfenahme eines zweiten Thermometers graduirt werden können, wollen wir Etalonthermometer nennen, von welchen das Normalthermometer ein besonderer Fall ist. Die Fig. 13 zeigt eine Anzahl solcher, meist von Pernet angegebener Etalonthermometer. 11

A ist das bisher beschriebene Normalthermometer, *B* ein Thermometer, welches zwischen 50 und 100° eine Erweiterung besitzt, in Folge dessen die Scala von 0 bis 50 viel länger gemacht werden kann, ohne dass die Gesammtlänge des Instrumentes unbequem wird. Da demnach die Strecke 0 bis 50 feiner getheilt werden kann, so eignet sich dieses Instrument besonders zu Messungen innerhalb 0 bis 50°.

Das Thermometer *C* dient in analoger Weise zu Messungen zwischen 50 und 100°, das Thermometer *D* zu Messungen von — 33° bis + 33°. Es ist überdies so eingerichtet, dass das Intervall von 33° als Drittel des Intervalles 0 bis 100 durch Calibration geprüft werden kann. Thermometer *E* dient zu Messungen zwischen

Fig. 13.

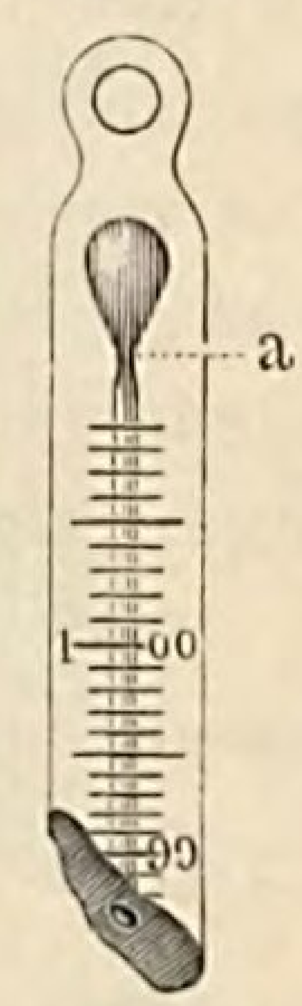


100 und 200°, Thermometer *F* zu genauen Messungen von 0 bis 33°, Thermometer *G* zu Messungen bis 150° mit Calibrationsintervall 50°. *H* ist das von Pernet angegebene Universalthermometer mit vier Erweiterungen, mittelst welcher man, indem man einen Theil des Quecksilbers in die oberen Reservoire schafft, alle Temperaturen messen kann von — 39 bis 160° (mit dem Ausgangspunkt 0) und von 160 bis 260° (mit dem Ausgangspunkte 100).

J ist ein abgeändertes Universalthermometer von Pernet. Es besitzt je zwei Erweiterungen diesseits und jenseits des Messrohres, die mit den getheilten Zwischenstücken je 100° umfassen, dazu eine bei der Temperatur 0° bis zum Theilstrich 250 reichende Quecksilberfüllung. Dieses Thermometer gestattet 1) eine vollständige Calibrirung, 2) eine dreimalige Bestimmung der Fundamentalpunkte nach Abtrennung von Fäden von 50, 150 und 250° Länge, 3) die Messung aller Temperaturen von — 39 bis 300° mit demselben Stück der Capillare.

Das obere Ende der Röhre soll stets mit einer birnförmigen Erweiterung versehen sein. Dieselbe schützt das Thermometer vor dem Zersprengtwerden bei Ueberhitzung und dient zur Entfernung von Spuren von Luft aus dem Gefässe oder der Röhre, sowie zum Abwerfen beliebiger Quecksilbermengen. Damit diese nicht unberufen zurückfallen und doch immer nach Wunsch wieder mit den Fäden vereinigt werden können, muss die Capillare bei *a* (siehe Fig. 14) etwas verengt sein. Ganz verwerflich ist die bei Einschlussthermometern übliche Gepflogenheit, das erweiterte Ende der Röhre mit einer Kappe aus Messing oder Porzellan zu bedecken, da hierdurch der Einblick in die Erweiterung verhindert wird. Auch erweicht der Kitt der Kappe beim Erwärmen. Auf die solide Befestigung der Scala an der Capillare ist bei Einschlussthermometern Sorge zu tragen, da sonst durch deren Verschiebung Fehler entstehen können (Construction von R. Fuess).

Fig. 14.



Als hypsometrisches Thermometer wird ein solches bezeichnet, welches zu Höhenmessungen auf Grund der Erniedrigung des Siedepunktes mit abnehmender Seehöhe (abnehmendem Luftdruck) dient. Dasselbe ist analog dem Thermometer *C* (Fig. 13) eingerichtet mit dem Unterschiede, dass der Theil der Scala, welcher zwischen der Erweiterung und dem 100-Punkte liegt, nur etwa 10 bis 20 Grade umfasst, die in $^1/_{100}$ Grade eingetheilt sind, so dass man noch $^1/_{1000}$ Grade abschätzen kann. Da bei mittlerem Barometerstande von 730 mm einem Grade Celsius eine Druckdifferenz von rund 26 mm und einer Druckdifferenz von 1 mm eine Höhendifferenz von circa 11 m entspricht, so beträgt die Höhendifferenz für 1° 286 m, also für $^1/_{1000}{}^0$ 0,286 m. Es ist also, wenigstens theoretisch möglich, mittelst des hypsometrischen Thermometers Höhendifferenzen auf Bruchtheile von Metern genau zu messen. In der Praxis wird die Genauigkeit viel geringer sein, doch lässt sich zeigen, dass das Thermometer steigt, wenn man den Siedeapparat vom Tisch herab auf einen Schemel stellt. Das Instrument muss auch den Nullpunkt enthalten, um bei Messungen absoluter Höhen den Depressionen Rechnung tragen zu können. Ausser den Etalonthermometern sind dann zunächst abgekürzte Thermometer im Gebrauche, welche von einigen Graden unter dem Nullpunkt bis über die höchsten Lufttemperaturen (bis gegen 40°) reichen, aber keinen Siedepunkt ent-

halten. Hierher gehören die meteorologischen und calorimetrischen Thermometer.

Die Graduirung resp. Prüfung der Scala und Berechnung des Reductionsfactors geschieht dann durch Vergleichung eines der höchsten Punkte mit den Angaben eines Normalthermometers. Hat man kein genau calibrirtes Normalthermometer, sondern nur überhaupt ein genügend empfindliches Thermometer, welches Eis- und Siedepunkt umfasst, zur Verfügung, so bestimmt man an letzterem nach der oben beschriebenen Rudberg'schen Methode die Correction für den Punkt 33⁰ oder 25⁰, ferner den Siedepunkt und Nullpunkt und vergleicht dann das abgekürzte Thermometer in einem wohl umgerührten Bade bei den Punkten 33⁰ oder 25⁰ mit dem corrigirten. Natürlich muss das Kaliber des abgekürzten Thermometers für sich geprüft sein. Ist dies wegen zu enger Röhre, welche keine Abtrennung von Fäden zulässt, nicht möglich, so muss durch schrittweise Vergleichungen mit einem vollständig corrigirten Normalthermometer eine Correctionsscala angefertigt werden.

Solche Vergleichungen erfordern, wenn sie genau sein sollen, grosse Sorgfalt. Man wähle ein möglichst grosses Wasserbad, damit die Temperatur desselben möglichst langsam sich ändere, befestige die zu vergleichenden Thermometer recht nahe neben einander, lasse sie bis nahe zur Kuppe ins Wasser tauchen, erhalte letzteres in steter Bewegung und erschüttere die Instrumente vor jeder Ablesung. Letztere geschieht zur Vermeidung des Parallaxenfehlers mittelst eines Fernrohres für nahe Distanz. Die Erwärmung soll nicht durch untergesetzte Flamme geschehen, sondern besser durch Zugiessen wärmeren (aber nicht heissen) Wassers. Man beobachte beim Aufstieg oder beim Abstieg und Aufstieg der Temperatur und trage die erhaltenen Resultate in der Weise graphisch auf, dass man als Abscissen die abgelesenen Temperaturen des zu prüfenden Thermometers, als Ordinaten die ermittelten Correctionen im vergrösserten Maassstabe auf quadrirtem Papiere einzeichnet. Eine durch diese Punkte gezogene und entsprechend wegen der Fehlerextreme ausgeglichene Curve liefert dann die Correctionstabelle. Ist diese einmal angefertigt und der Eispunkt ermittelt, so genügt später eine Wiederholung der Eispunktsbestimmung.

Fig. 15.

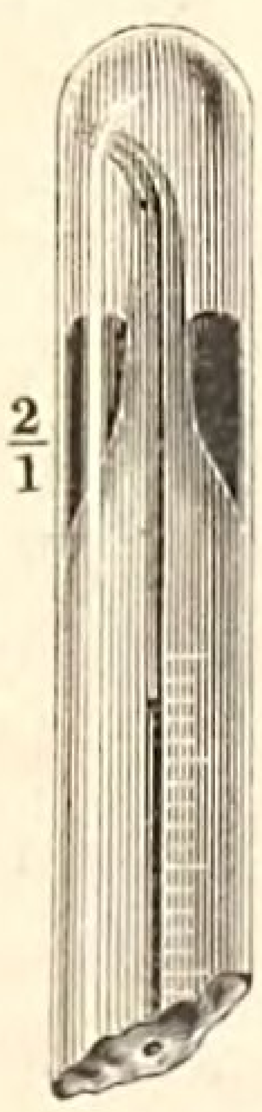


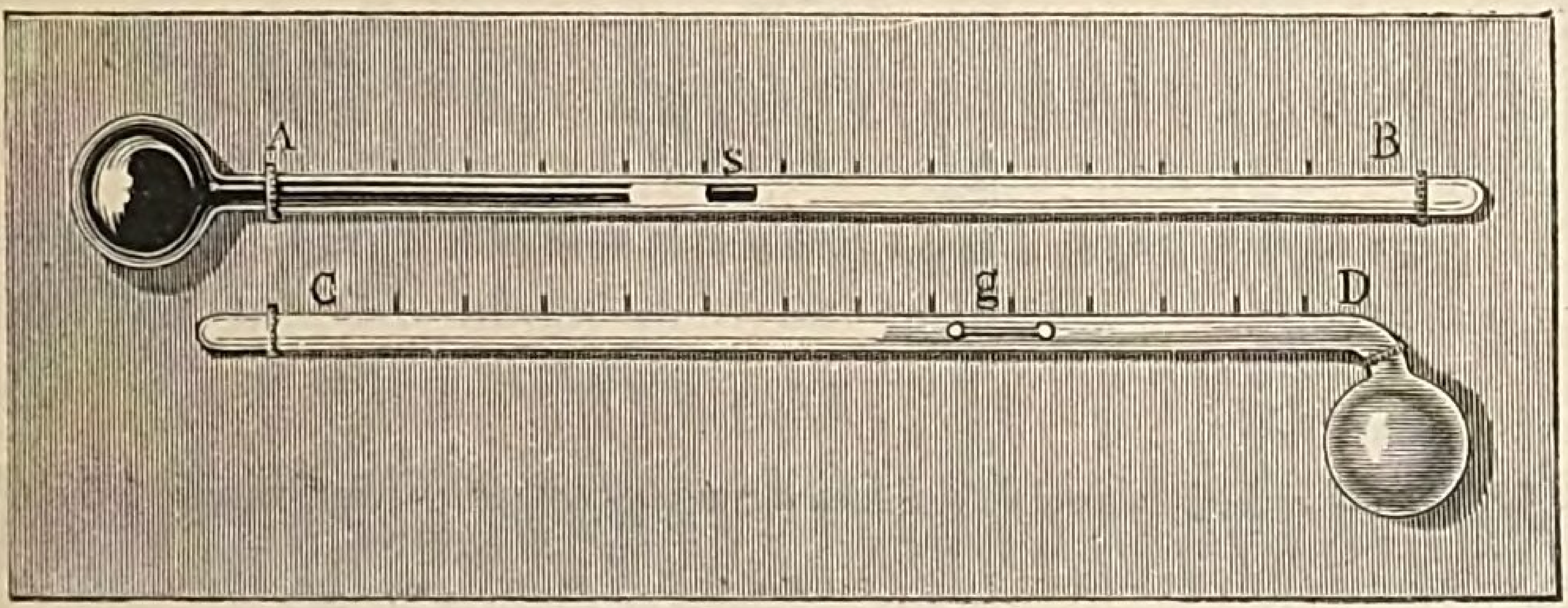
Fig. 16.



Das metastatische Thermometer von Walferdin hat den Zweck, mit einem sehr empfindlichen Thermometer, dessen Scala deshalb nur wenige Grade umfasst, in beliebigen Temperaturhöhen genaue Bestimmungen von Temperaturdifferenzen vorzunehmen. Zu diesem Zwecke ist am oberen Ende ein Reservoir von solcher Form, Fig. 15,

angeblasen, dass man in dasselbe einen Theil des Quecksilbers kann ausfliessen lassen, um es so zeitweise zu beseitigen. Man erwärmt vor den Beobachtungen ein wenig über die höchste zu erwartende Temperatur und klopft ein wenig, damit das austretende Quecksilber sich von der Spitze entferne. Natürlich müssen dann jedesmal durch Vergleichung mit einem Normalthermometer die Umrechnungsconstanten (§. 9) ausgemittelt werden. Will man wieder bei höheren Temperaturen beobachten, so erwärmt man, bis das Quecksilber an der Spitze steht, legt horizontal, so dass letztere in das Quecksilber des Reservoirs eintaucht und lässt erkalten, bis die höchste zu messende Temperatur

Fig. 17.



eben noch überschritten ist. Ein solches Thermometer ist natürlich nur dann mit Vortheil anzuwenden, wenn es sich, wie bei vielen calorimetrischen Arbeiten, darum handelt, innerhalb eines Intervalles von wenigen (3 bis 6) Graden eine grössere Anzahl von Temperaturdifferenzen aufs Genaueste zu messen.

Eine Modification dieses metastatischen Thermometers von E. Beckmann ist in Fig. 16 dargestellt. Das Quecksilber reicht bei 0^0 bis zum oberen Ende der Scala bei der tiefsten zu messenden Temperatur bis zum unteren Ende derselben. Sind höhere Temperaturen zu messen, so erwärmt man noch einige Grade darüber und schleudert einen Theil des in die Erweiterung eintretenden Quecksilbers in den unteren Theil des letzteren. Eine Wiedervereinigung der ganzen Quecksilbermenge erfolgt nach Umkehrung des Instrumentes durch einen leichten Stoss nach abwärts. Die Theilung geht nach $^1/_{100}$ Celsiusgraden, deren absolute Höhe aber willkürlich ist. Der Werth eines Grades wechselt ein wenig je nach Füllung.

Dieses Instrument dient in der Regel nur zur Messung von Temperaturdifferenzen innerhalb des Intervalles von 6 Graden, wie sie bei Bestimmung von Gefrierpunktserniedrigungen vorkommen (siehe §. 39).

Die Maximum- und Minimumthermometer sind dazu bestimmt, den höchsten und den tiefsten Stand der Temperatur innerhalb einer gewissen Zeit zu registriren.

Ein früher sehr verbreitetes Instrument dieser Art ist das Rutherford'sche Maximum- und Minimumthermometer, Fig. 17. Das

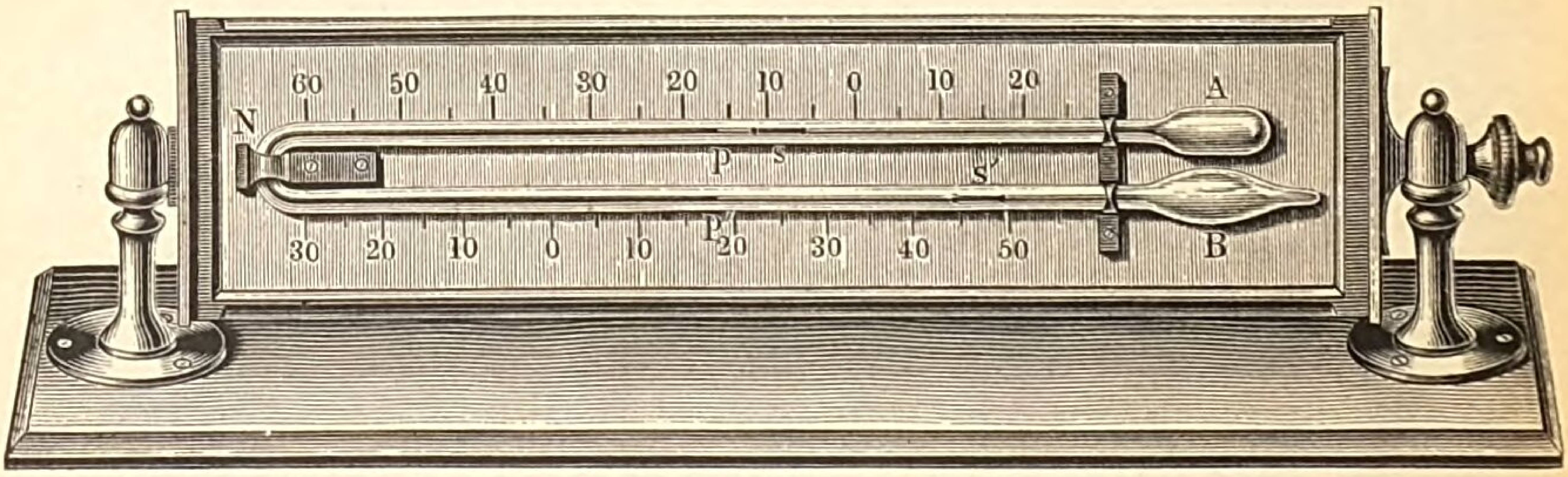
Maximumthermometer AB ist ein etwas weites Quecksilberthermometer, in dessen Röhre sich der Stahlstift s befindet. Derselbe wird vom Quecksilber beim Ansteigen der Temperatur vorgeschoben und beim Sinken derselben liegen gelassen. Das Minimumthermometer CD enthält gefärbten Weingeist und einen Glaskörper g, der entweder die Form einer Kugel oder besser zweier mittelst eines Stielchens verbundener Kugeln hat. Dieser Glaskörper lässt beim Steigen der Temperatur den Weingeist über sich hinwegfliessen, beim Sinken hingegen folgt er in Folge Adhäsion der Kuppe der Weingeistsäule.

Man richtet den Apparat zur Beobachtung vor, indem man durch Neigen und Erschüttern die beiden Indices an die Flüssigkeitskuppen bringt.

Unter dem Namen Sixthermometer wird das Maximum- und Minimumthermometer von Six und Bellani gebraucht.

Fig. 18 stellt eine der verschiedenen Formen desselben dar. In dem umgebogenen Thermometerrohre ist in A bis p Weingeist, von

Fig. 18.



p bis p' Quecksilber, von p' an wieder eine kurze Strecke Weingeist, im übrigen Raume und der Birne B Weingeistdampf eingeschlossen. Bei s und s' befinden sich stählerne Stifte, welche manchmal auch mit federnden Glasfäden versehen sind, um nicht bei jeder Erschütterung ihre Stellung zu wechseln. Durch Aufrichten des Apparates oder mittelst eines Magnetes werden diese Stahlkörper mit den Quecksilberkuppen in Berührung gebracht. Steigt die Temperatur, so schiebt die Ausdehnung des Weingeistes zwischen A und p den Stift s' vorwärts, lässt dagegen den Stift s liegen; sinkt die Temperatur, so bleibt der Stift s' liegen, während der Stift s verschoben wird.

Das Maximumthermometer von Magnus, Fig. 19, ist ein oben offenes, in eine feine Spitze endigendes Röhrenthermometer. Beim Erwärmen fliesst ein Theil des Quecksilbers aus der Spitze und kehrt beim Abkühlen nicht mehr zurück. Man findet nachher die Maximaltemperatur, der das Instrument ausgesetzt war, indem man dasselbe zugleich mit einem gewöhnlichen Thermometer in einem Bade erwärmt und die Temperatur notirt, bei welcher das Quecksilber wiederum bis zur Spitze reicht.

In diesem Falle ist gar keine Scala nöthig, doch ist leicht einzusehen, dass sich eine solche anbringen lässt, so dass aus dem nachherigen Stande bei 0⁰ oder einer anderen bekannten Temperatur die zu bestimmende Maximaltemperatur entnommen werden kann. Um die jedesmalige Neufüllung mit Quecksilber zu erleichtern, wird auch wohl die Ausflussspitze, wie beim oben beschriebenen metastatischen Thermometer von Walferdin, mit einem Hohlraume umgeben, in welchem sich das ausgeflossene Quecksilber sammelt. Bringt man das Instrument in horizontale Lage, so taucht die gekrümmte Spitze in das Quecksilber ein; man braucht dann nur entsprechend zu erwärmen, bis der Faden die Spitze überschritten, und wieder erkalten zu lassen.

Fig. 19.

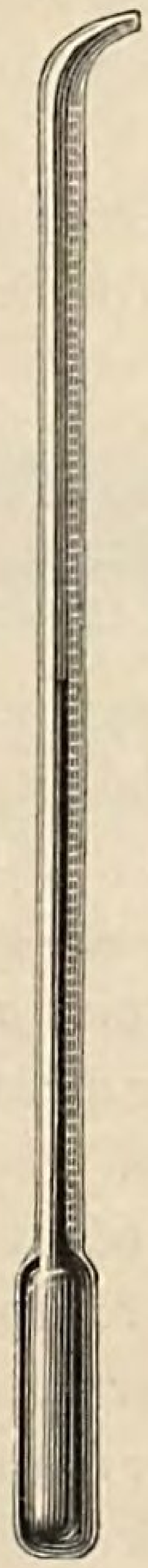
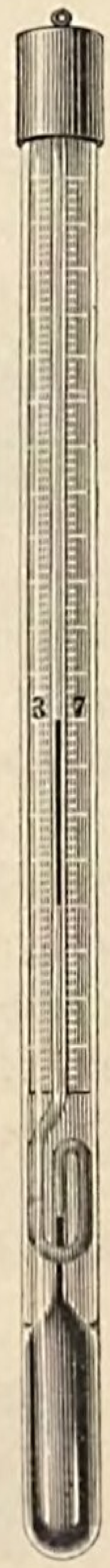


Fig. 20.



Fig. 21.



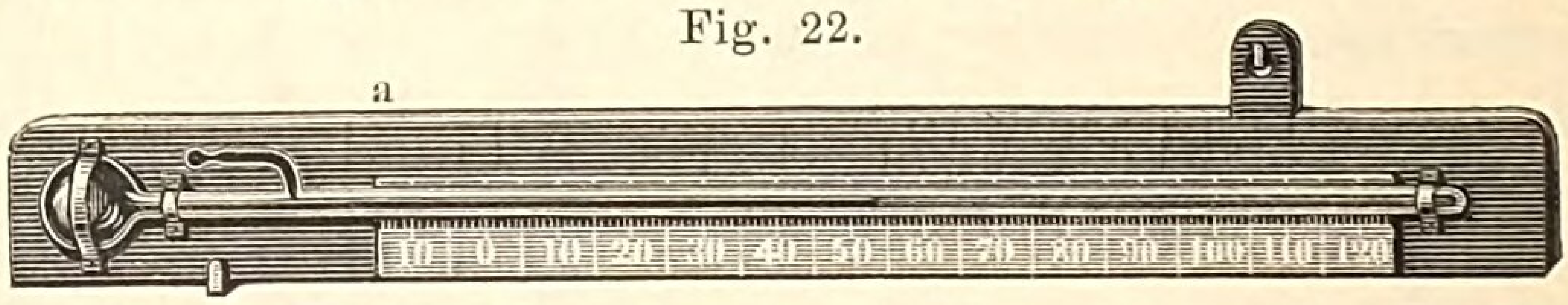
Walferdin's Minimumthermometer, Fig. 20, beruht auf einem ähnlichen Princip. Die Thermometerröhre setzt sich in das Innere des Gefässes fort und endigt dort mit einer Spitze. Das Gefäss ist nur theilweise mit Quecksilber, im Uebrigen mit Alkohol gefüllt, so zwar, dass bei aufrechter Stellung die erwähnte Spitze nur in den Alkohol, aber nicht ins Quecksilber taucht. Zum jedesmaligen Gebrauche richtet man nun das Instrument dadurch vor, dass man es unter die zu messende Minimaltemperatur abkühlt, dann umwendet und erwärmt, wodurch die Röhre mit Quecksilber gefüllt wird, dann richtet man es wieder auf. Sinkt dann die Temperatur, so fliesst Quecksilber durch die Spitze herab, steigt sie wieder, so tritt statt dessen Weingeist in die Röhre ein. Man findet die stattgehabte Minimaltemperatur durch Ausmittelung derjenigen Temperatur, bei welcher der Quecksilberfaden wiederum die Spitze erreicht.

Das sogenannte Fieberthermometer der Aerzte, Fig. 21, ist ein Maximumthermometer, welches die höchste Temperatur des Blutes in der Nähe von 37⁰ C. zu messen gestattet. Es ist meistens ein Quecksilberthermometer, von dessen Quecksilberfaden ein Stück durch eine ganz kleine Luftblase abgetrennt ist. Beim Anstieg wird der abgetrennte Faden vorgeschoben und bei der Abkühlung an der erreichten Stelle liegen gelassen. Vor jeder neuen Bestimmung muss man den abgetrennten Faden durch leichtes Stossen oder besser durch Schwingen

zurückstellen. Die doppelte Umbiegung der Röhre, die übrigens bei den neueren Instrumenten weggelassen wird, verhindert dabei, dass durch zu starkes Stossen die Quecksilbermassen sich ganz vereinigen. Beim Gebrauch steckt man die Kugel in eine Körperhöhle des Patienten (z. B. unter die Zunge) und wartet mindestens sechs Minuten bis zur Ablesung. Die Prüfung des normalen Standes kann in Ermangelung anderweitiger Behelfe durch Application an einem gesunden Menschen vorgenommen werden.

Das Minimumthermometer von Casella in London, Fig. 22, beruht auf der Capillaritätserscheinung, vermöge welcher das Queck-

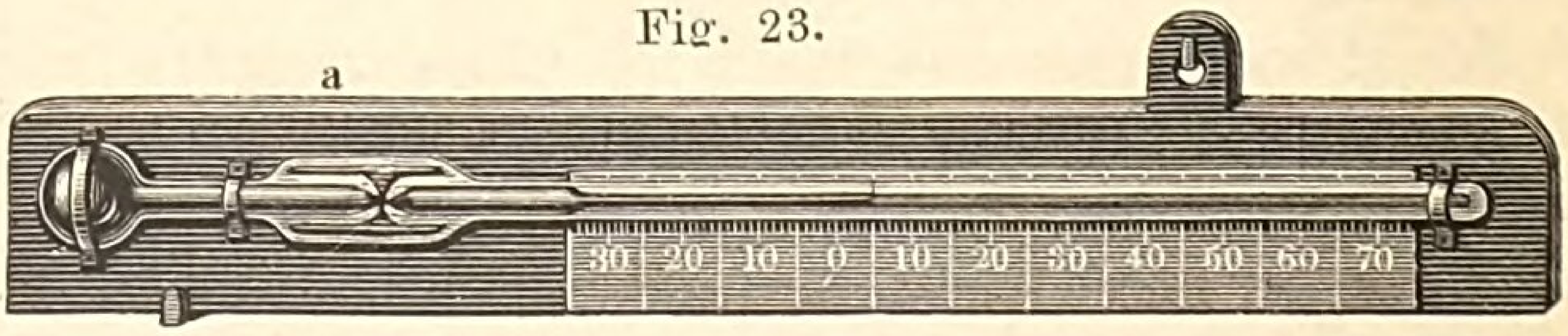
Fig. 22.



silber beim Uebertritt aus weiten Räumen in enge einen Widerstand findet, dagegen um so leichter umgekehrt aus engen Räumen in weite austritt. (Siehe Bd. I, S. 159.) Das Instrument wird in horizontaler Lage gebraucht. Beim Steigen der Temperatur geht das Quecksilber in die weitere Seitenröhre *a*, während der Quecksilberfaden in der engen Hauptröhre unverrückt liegen bleibt. Beim Sinken der Temperatur entleert sich zuerst die kleine mit *a* durch ein Capillarrohr verbundene Kugel, dann trennt sich dort der Faden und es fliesst das Quecksilber der Hauptröhre zurück. Beim Wiederansteigen ruht letzteres und füllt wieder den Seitenarm.

Das Maximumthermometer von Geissler beruht auf ähnlichem Princip, Fig. 23. Eine Thermometerröhre wird bei *a* abge-

Fig. 23.



schnitten, in feine Spitzen ausgezogen und durch eine weitere darübergehende Röhre wieder vereinigt, so dass sich also im Hohlraume die engen Spitzen nahe gegenüberstehen. Man beobachtet in horizontaler Lage; beim Steigen erfüllt das Quecksilber den ganzen Raum und schiebt einen Faden bis zur Maximumstellung vor. Beim Abkühlen reisst der Faden an der engen Spitze. Damit dies sicherer geschehe, hat der Erfinder später noch eine kleine Erweiterung, welche ein sehr kleines Luftbläschen enthält, oberhalb der verengten Stelle angebracht und den Hals der Kugel nach abwärts gebogen. Vor neuem Gebrauche wird das Instrument durch Aufrichten und Herabklopfen des Quecksilbers in Stand gesetzt.

Als Thermometer zur Messung tiefer Temperaturen unter Null verwendete man, da das Quecksilber schon bei — 32° erstarrt,

bisher solche, welche mit (gefärbtem) Alkohol oder mit Weingeist oder mit Aether gefüllt waren. Dieselben sind aber nicht verlässlich, da der Wassergehalt des Alkohols oder des Weingeistes verschieden gross ist, da ferner diese Flüssigkeiten von der Kuppe weg destilliren und im oberen Theile der Röhre sich condensiren, da der Punkt 100 nicht controlirt werden kann und in Folge der in niedrigen Temperaturen eintretenden Zähflüssigkeit die Benetzung der Wände sich bedeutend ändert, woraus Fehler bis zu 4° entstehen können. Eine Vergleichung des Alkoholthermometers mit dem Luftthermometer hat Recknagel durchgeführt. Siehe die nachfolgende Tabelle.

Nach den Untersuchungen von Chappuis[1]) empfiehlt sich viel mehr das Toluol, welches erst bei 110° siedet, daher der 100-Punkt ebenfalls ermittelt werden kann. Die daraus abgeleitete Scala stimmt allerdings weder mit der des Quecksilber- noch mit jener des Gasthermometers überein; wohl aber stimmen die Toluolthermometer unter sich überein und können bis — 70° gebraucht werden, wenn man ihre Angaben auf die des Gasthermometers umrechnet. Hierzu kann folgende Tabelle dienen:

Nach Chapuis		Nach Recknagel		
Wasserstoff-thermometer	Toluol-thermometer	Luft-thermometer	Alkohol-thermometer	Differenz
0°	0°	+ 15	+ 15	—
— 10	— 8,54	0	0	—
— 20	— 16,90	— 10	— 9,6°	0,4
— 30	— 25,10	— 20	— 19,1	0,9
— 40	— 33,15	— 30	— 28,2	1,8
— 50	— 41,08	— 40	— 37,0	3,0
— 60	— 48,90	— 50	— 45,6	4,4
— 70	— 56,63	— 60	— 53,9	6,1
		— 70	— 61,9	8,1
		— 80	— 69,5	10,5

W. Doule[2]) hat zum Ersatz des Alkohols verdünnte Schwefelsäure von 40,5 Proc. empfohlen.

In allerjüngster Zeit hat F. Kohlrausch[3]) auf das unter dem Namen Petroläther bekannte Gemisch von Kohlenwasserstoffen als thermometrische Substanz zur Messung sehr tiefer Temperaturen aufmerksam gemacht. Dasselbe erstarrt noch nicht in verflüssigter Luft (— 190°) und besitzt einen auffallend grossen Ausdehnungscoëfficienten (§. 12), welcher in den tiefsten Temperaturen weniger veränderlich ist, als in den höheren.

[1]) Wiedemann's Beiblätter 17, 538, 1893.
[2]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Bd. 13, S. 238, 1893.
[3]) Wiedemann's Ann. 60, 1897.

12 **Der Ausdehnungscoëfficient.** Wenn ein fester Körper sich ausdehnt, so kann es sich entweder um die Vergrösserung seiner Längendimensionen, seine lineare Ausdehnung, oder um die Vergrösserung seines Rauminhaltes, seine cubische Ausdehnung, handeln. Betrachten wir zunächst die lineare Ausdehnung[1]).

Die Zahl, welche angiebt, um den wie vielten Theil seiner bei 0^0 gemessenen Länge sich ein fester Körper ausdehnt, wenn er von 0 bis 100^0 erwärmt wird, wird der Ausdehnungscoëfficient dieses Körpers für das Intervall 0 bis 100^0 genannt.

Wenn z. B. ein Eisenstab bei 0^0 die Länge von 2 Metern hat und auf 100^0 C. erwärmt sich um 0,0024 Meter ausdehnt, so ist der Ausdehnungscoëfficient des Eisens für 0 bis $100^0 = \frac{0{,}0024}{2} = 0{,}0012$.

Bezeichnen wir allgemein mit l_0 die Länge eines Körpers bei 0^0, mit λ die Verlängerung, welche er erleidet, wenn er von der Temperatur 0^0 auf die Temperatur 100^0 gebracht wird, mit ϱ seinen Ausdehnungscoëfficienten, so ist

$$\varrho = \frac{\lambda}{l_0}.$$

Würde nun bei allen Körpern die Ausdehnung nach der Länge stets der Ausdehnung des Quecksilbers, wie sich selbe im Thermometer darstellt, also der mittelst des Quecksilberthermometers bestimmten Temperatur proportional sein, so könnte man mittelst des Ausdehnungscoëfficienten ϱ, welcher für das Temperaturintervall 0 bis 100 abgeleitet ist, auch die Ausdehnung für andere Temperaturintervalle berechnen. Dies ist jedoch selten genau der Fall. Beträgt z. B. die am Quecksilberthermometer abgelesene Temperaturerhöhung von 0^0 an 50 Grade, so ist die Verlängerung des Stabes im Allgemeinen nicht genau die Hälfte jener Verlängerung für einen Anstieg der Temperatur auf 100^0. In den meisten Fällen ist jedoch die Abweichung eine so geringe, dass sie für viele Zwecke vernachlässigt werden kann. Setzt man also die Verlängerungen den Temperaturerhöhungen proportional, so ist der auf eine Temperaturerhöhung von 1^0 bezogene Ausdehnungscoëfficient

$$= \frac{\varrho}{100} = \frac{\lambda}{100\, l_0}.$$

Für jeden Grad Temperaturerhöhung nimmt also ein Körper von der Länge 1 um $\frac{\varrho}{100}$ an Länge zu. Die Verlängerung beträgt dann für

[1]) Von der Verschiedenheit der Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen, wie sie bei krystallisirten Körpern vorkommt, wird hier vorläufig abgesehen.

einen Körper von der Länge l_0 bei einer Temperaturerhöhung um t Grade:

$$\frac{\varrho}{100}\, l_0\, t.$$

Die ganze Länge dieses Stabes bei $t^0 = l_t$ wird demnach sein:

$$l_t = l_0 + \frac{\varrho}{100}\, l_0\, t = l_0 \left(1 + \frac{\varrho}{100}\, t\right) \quad \cdots\cdots \quad 1)$$

Daraus folgt:

$$l_0 = \frac{l_t}{1 + \frac{\varrho}{100}\, t},$$

wofür man, so lange $\frac{\varrho}{100}\, t$ sehr klein ist, mit grosser Annäherung setzen kann:

$$l_0 = l_t \left(1 - \frac{\varrho}{100}\, t\right) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad 2)$$

Ist eine Länge $l_{t'}$ bei der Temperatur t' aus der Länge l_t bei t^0 zu berechnen, so giebt die genaue Rechnung:

$$l_{t'} = \frac{l_t}{1 + \frac{\varrho}{100}\, t} \left(1 + \frac{\varrho}{100}\, t'\right),$$

wofür wir annähernd zunächst setzen können:

$$l_{t'} = l_t \left(1 - \frac{\varrho}{100}\, t\right) \left(1 + \frac{\varrho}{100}\, t'\right).$$

Ist nun $\frac{\varrho}{100}\, t'$ sehr klein, so ist es um so mehr das Product $\left(\frac{\varrho}{100}\right)^2 t\, t'$ und wir erhalten den noch einfacheren Näherungswerth:

$$l_{t'} = l_t \left[1 + \frac{\varrho}{100}\, (t' - t)\right] \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \quad 3)$$

Beispiel zu 1): Ein Eisenstab ist bei 0^0 2,5 m lang, sein Ausdehnungscoëfficient ist $\varrho = 0{,}0012$, wie lang ist dieser Stab bei 15^0?

Antwort: $l_{15} = 2{,}5\,(1 + 0{,}000012 \times 15) = 2{,}50045$ m.

Beispiel zu 2): Eine Messingstange ist bei 20^0 2 m lang, ihr Ausdehnungscoëfficient ist $\varrho = 0{,}0019$, wie lang ist sie bei 0^0?

Antwort: $l_0 = 2\,(1 - 0{,}000019 \times 20) = 1{,}99924$ m.

Beispiel zu 3): Wie lang ist obige Messingstange bei 100^0?

Antwort: $l_{100} = l_{20}\,[1 + 0{,}000019\,(100 - 20)] = 2{,}00304$ m.

In manchen Lehrbüchern wird die Grösse $\frac{\varrho}{100}$ als Ausdehnungs-coëfficient für 1^0 bezeichnet. Es ist dies insofern nicht zweckmässig, als dabei stillschweigend die im Allgemeinen nicht genau richtige Annahme der Proportionalität zwischen Ausdehnung und Temperaturerhöhung gemacht wird. Der wirkliche Ausdehnungscoëfficisnt für 1^0 oder überhaupt für ein anderes Intervall als von 0 bis 100^0 sollte eben aus einer directen Messung der Ausdehnung für dieses Intervall abgeleitet werden. Dabei zeigt sich aber, dass z. B. die Ausdehnung für das Intervall 0 bis 1^0 nicht gleich derjenigen für 50 bis 51^0 oder 99 bis 100^0 sei, dass also überhaupt das Verhältniss zwischen Ausdehnung und Temperaturerhöhung kein ganz constantes sei.

Will man diese Veränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten zum Ausdruck bringen, so verfährt man am besten in der Weise, dass man die Länge bei t^0 durch eine Gleichung von der Form:

$$l_t = l_0 \, [1 + \alpha t + \beta t^2] \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 4)$$

darstellt. Wir wollen diese Gleichung die **Ausdehnungsgleichung** nennen. Setzt man in ihr die Constante $\beta = 0$, so stellt

$$l_t = l_0 \, [1 + \alpha t]$$

den früher betrachteten Fall 1), dass die Ausdehnung der Temperaturerhöhung proportional sei, vor, und α bedeutet dann den constanten Ausdehnungscoëfficienten für 1^0, den wir früher mit $\frac{\varrho}{100}$ bezeichnet haben. Ist β nicht gleich 0, so ist $l_0 . \beta . t^2$ die Abweichung der Länge von dem Proportionalitätsgesetz. Dieselbe kann positiv oder negativ sein.

Trägt man die Temperaturen als Abscissenwerthe, die zugehörigen Längen als Ordinaten eines rechtwinkligen Coordinatensystems auf, so erhält man die **Ausdehnungscurve**. Sie ist im Falle 1) eine schiefe gerade Linie, im Falle 4) ein Stück einer Parabel, deren Axe parallel der Ordinatenaxe steht.

In complicirteren Fällen genügt selbst die Gleichung 4) nicht mehr, man muss dann noch mehr Glieder von der Form $\gamma t^3 + \delta t^4 + \cdots$ dazunehmen, oder eine ganz andere Gleichung aufsuchen.

13 **Definition und graphische Darstellung des mittleren und des wahren Ausdehnungscoëfficienten.** Ist die Ausdehnung eines Körpers seiner Temperaturerhöhung proportional, so ist auch sein Ausdehnungscoëfficient für jeden Grad Temperaturerhöhung gleich dem 100sten Theil des Ausdehnungscoëfficienten für 0 bis 100^0. Hat also dieser Körper bei irgend einer Temperatur t die Länge l_t, bei irgend einer anderen Temperatur t' die Länge $l_{t'}$ so gilt stets, wenn die Länge bei $0^0 = l_0$ gesetzt wird:

$$l_t = l_0\,(1 + \alpha t)$$
$$l_{t'} = l_0\,(1 + \alpha t'),$$

woraus folgt:

$$\frac{l_{t'} - l_t}{l_0\,(t' - t)} = \alpha$$

gleich dem Ausdehnungscoëfficienten für 1°. Man erhält also in diesem Falle stets denselben Ausdehnungscoëfficienten für 1°, mögen die Temperaturen t und t' wie immer gewählt werden.

Anders verhält sich dies, wenn die Ausdehnung nicht proportional der Temperaturänderung, sondern nach einem anderen Gesetze erfolgt. Es sei dieses Gesetz durch die Gleichung

$$l_t = l_0\,(1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 \ldots)$$

gegeben; es gilt dann auch

$$l_{t'} = l_0\,(1 + \alpha t' + \beta t^{2'} + \gamma t^{3'} \ldots),$$

wobei t und t' wieder zwei beliebige Temperaturen sind. Suchen wir wiederum das Verhältniss zwischen der Ausdehnung der Längeneinheit bei der Erwärmung von t auf t', welche durch $\frac{l_{t'} - l_t}{l_0}$ ausgedrückt ist, einerseits und der stattgehabten Erhöhung $t' - t$ andererseits.

Wir erhalten:

$$\frac{l_{t'} - l_t}{l_0\,(t' - t)} = \alpha + \beta\,(t' + t) + \gamma\,(t'^2 + t' t + t^2) + \cdots = \alpha_{t - t'} \cdot \quad \cdot \quad 1),$$

diese Grösse (lies $\alpha_{t \text{ bis } t'}$) nennt man den **mittleren Ausdehnungscoëfficienten** (per 1°) für das Intervall t bis t'. Derselbe ist, wie man sieht, nicht constant, sondern von t und von t' abhängig.

Jetzt denken wir uns das Temperaturintervall $t' - t$ immer kleiner werdend, indem wir z. B. t constant beibehalten, hingegen t' immer niedriger wählen, so dass es dem t immer näher kommt. Unter diesen Umständen nähert sich der mittlere Ausdehnungscoëfficient $\frac{l_{t'} - l_t}{l_0\,(t' - t)}$ immer mehr einem **Grenzwerthe**, welchen wir aus der rechten Seite der letzten Gleichung dadurch erhalten können, indem wir t' in t verwandeln. Wir finden diesen Grenzwerth:

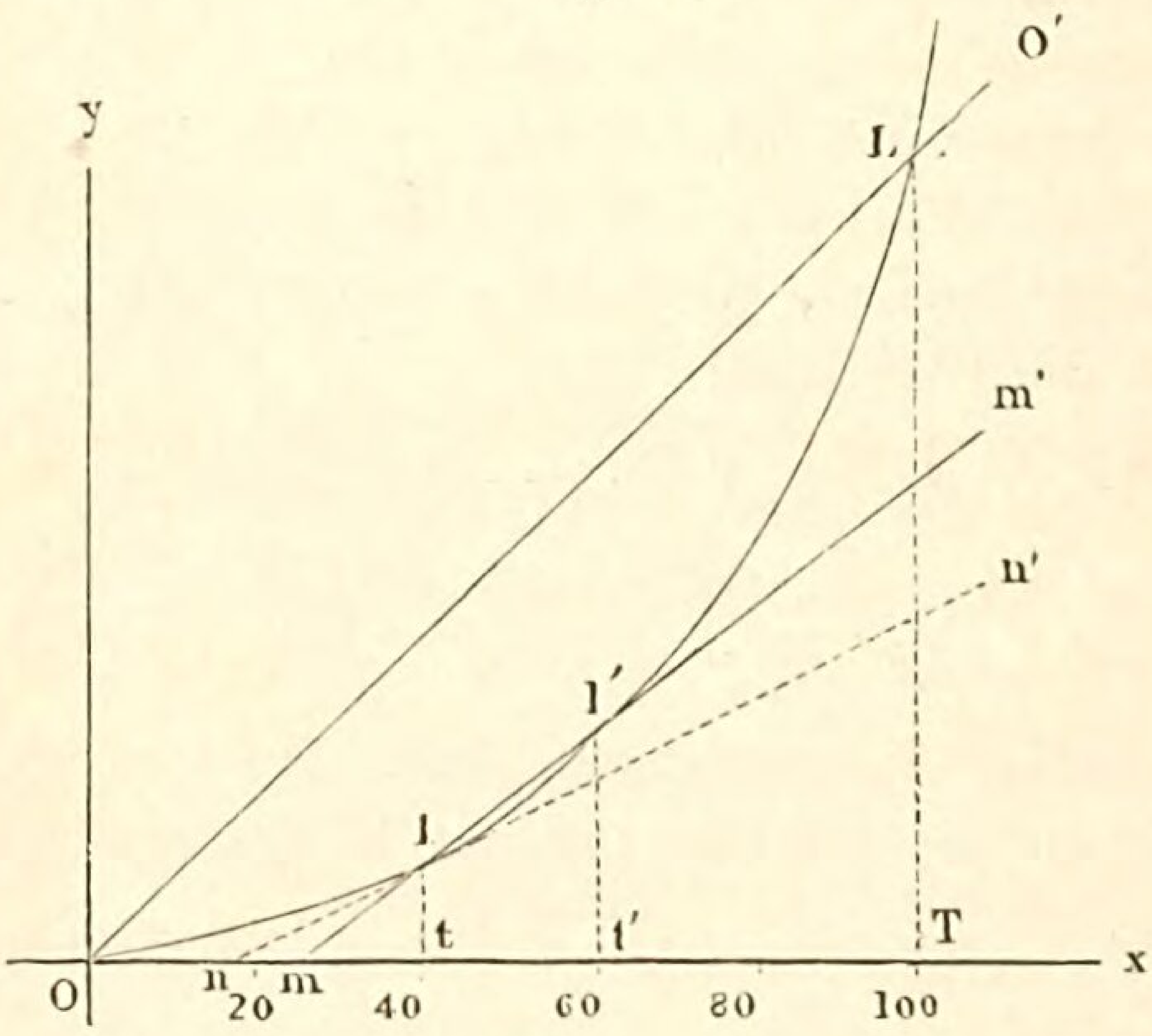
$$= \alpha + 2\,\beta t + 3\,\gamma t^2 + \cdots = \alpha_t \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad 2)$$

Diese Grösse nennt man den **wahren Ausdehnungscoëfficienten für die Temperatur t**, eine nicht glücklich gewählte Bezeichnung, welche besonders mit Rücksicht auf den später zu erwähnenden **scheinbaren** Ausdehnungscoëfficienten leicht missverstanden werden könnte. Uns schiene die Bezeichnung **momentaner** Ausdehnungscoëfficient besser zutreffend, da sie ausdrücken würde, dass bei steigender Temperatur, wozu Zeit erforderlich ist, dieser Ausdehnungscoëfficient nur momentan giltig bleibt.

Die Bedeutung des mittleren und des wahren Ausdehnungscoëfficienten mag durch folgende graphische Darstellung an Klarheit gewinnen.

Fig. 24 stelle ein rechtwinkliges Coordinatensystem mit einer Ausdehnungscurve $O l l' L$ vor, deren Abscissen die Temperaturen, deren Ordinaten die Zunahmen der Längeneinheit darstellen.

Fig. 24.



Die Ordinate für die Temperatur 100°, nämlich $L T$, stellt dann den Ausdehnungscoëfficienten für 0 bis 100° vor, den man ableiten kann, ohne ein Thermometer zu benutzen, indem man die Länge des Körpers im Eise und Dampfe bestimmt.

$\frac{L T}{O T}$ oder $\frac{L T}{100}$ stellt dann den mittleren Ausdehnungscoëfficienten per Grad für das Intervall von 0 bis 100 vor. Derselbe ist offenbar gleich *tang* $L O T$.

Ebenso ist der mittlere Ausdehnungscoëfficient (per Grad) für das Intervall t bis t' gegeben durch

$$\frac{\overline{l' t'} - \overline{l t}}{\overline{t t'}} = tang\ m' m x.$$

Endlich ist der wahre Ausdehnungscoëfficient für die Temperatur t dargestellt durch *tang* $n' n x$, d. i. die trigonometrische Tangente des Neigungswinkels der Berührungslinie in l gegen die Abcissenaxe.

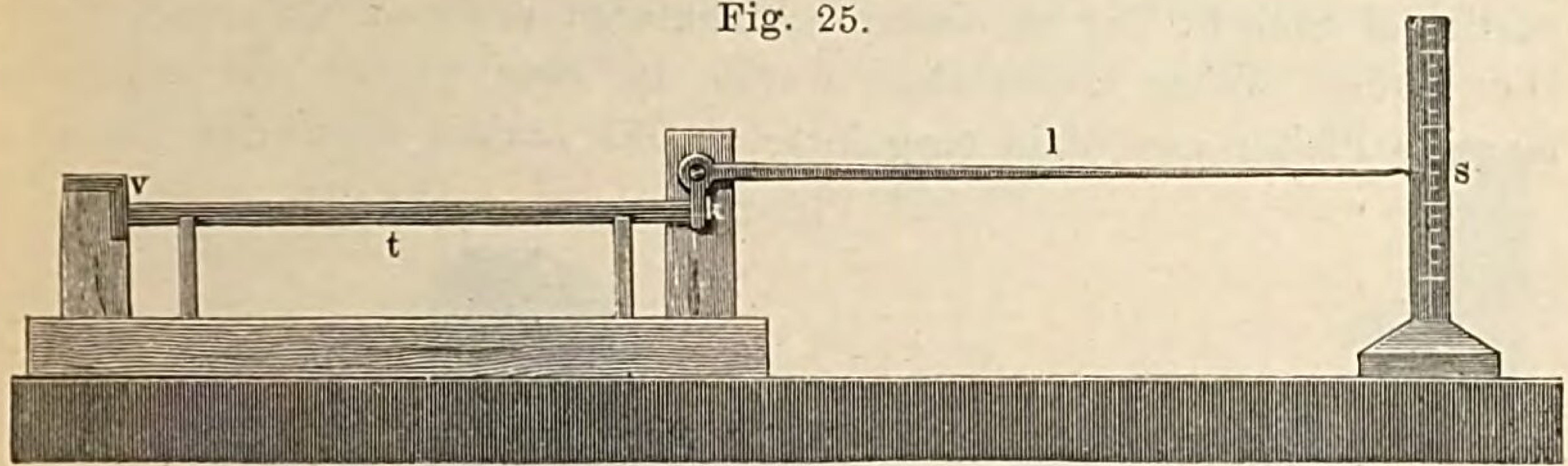
In praktischer Hinsicht ist es auch zulässig, zu sagen, der wahre Ausdehnungscoëfficient bei 40° sei die Ausdehnung der Längeneinheit beim Erwärmen von 40 auf 41° oder genauer von $39^1/_2$ bis $40^1/_2$°, obwohl in Wirklichkeit schon innerhalb Eines Grades der Coëfficient sich ändert. Diese Aenderung ist aber meistens ganz verschwindend klein.

14 **Messung der linearen Ausdehnung.** Weil die Ausdehnung fester Körper durch die Wärme sehr gering ist, so muss man auf Mittel sinnen, durch welche sie dem Auge vergrössert wird. Dies geschieht z. B. beim Hebelpyrometer, Fig. 25. Die Stange t, deren Ausdehnung man beobachten will, steht mit ihrem einen Ende bei v gegen eine feste Widerlage an; das andere Ende des Stabes aber stösst gegen den kürzeren Arm k eines Winkelhebels an, dessen längerer

Arm l auf eine Scala bei s zeigt. Wenn die Stange t, welche auf zwei passend angebrachten Stützen frei aufliegt, erwärmt wird, so sieht man das Ende des langen Hebels l an der Scala s in die Höhe gehen.

Wenn es sich nur darum handelt, die Ausdehnung fester Körper durch die Wärme sichtbar zu machen, so kann die Erwärmung der

Fig. 25.



Stange t durch untergesetzte Gas- oder Weingeistlampen bewerkstelligt werden. Wird dagegen die Messung der Ausdehnung für eine be-

Fig. 26.

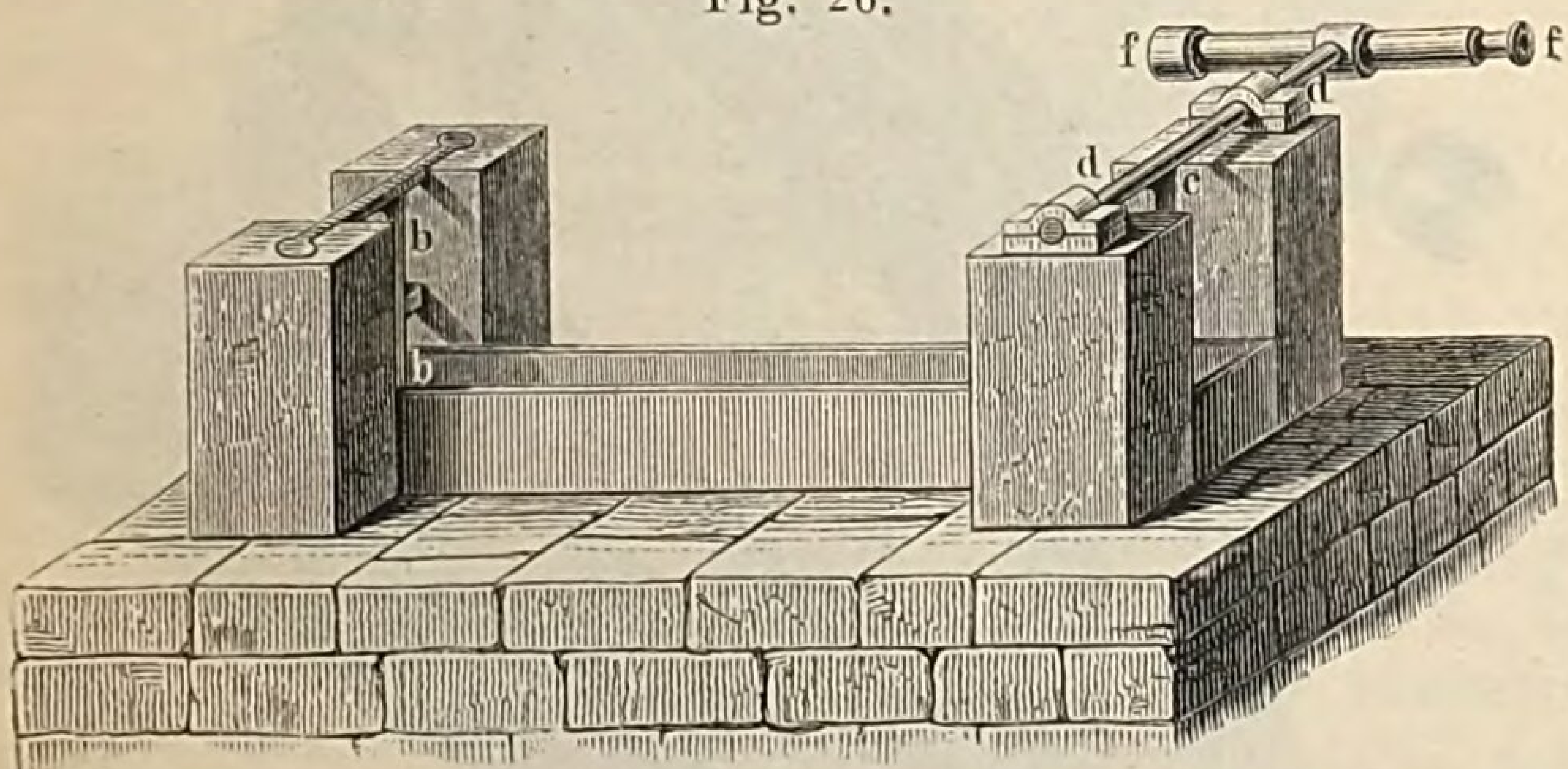
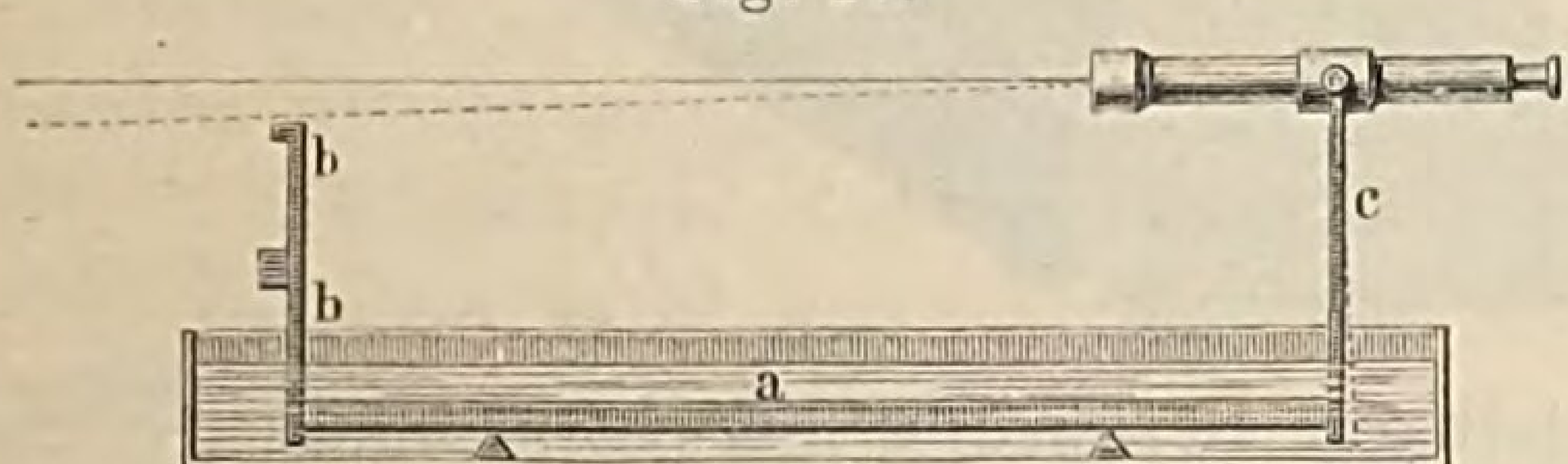


Fig. 27.



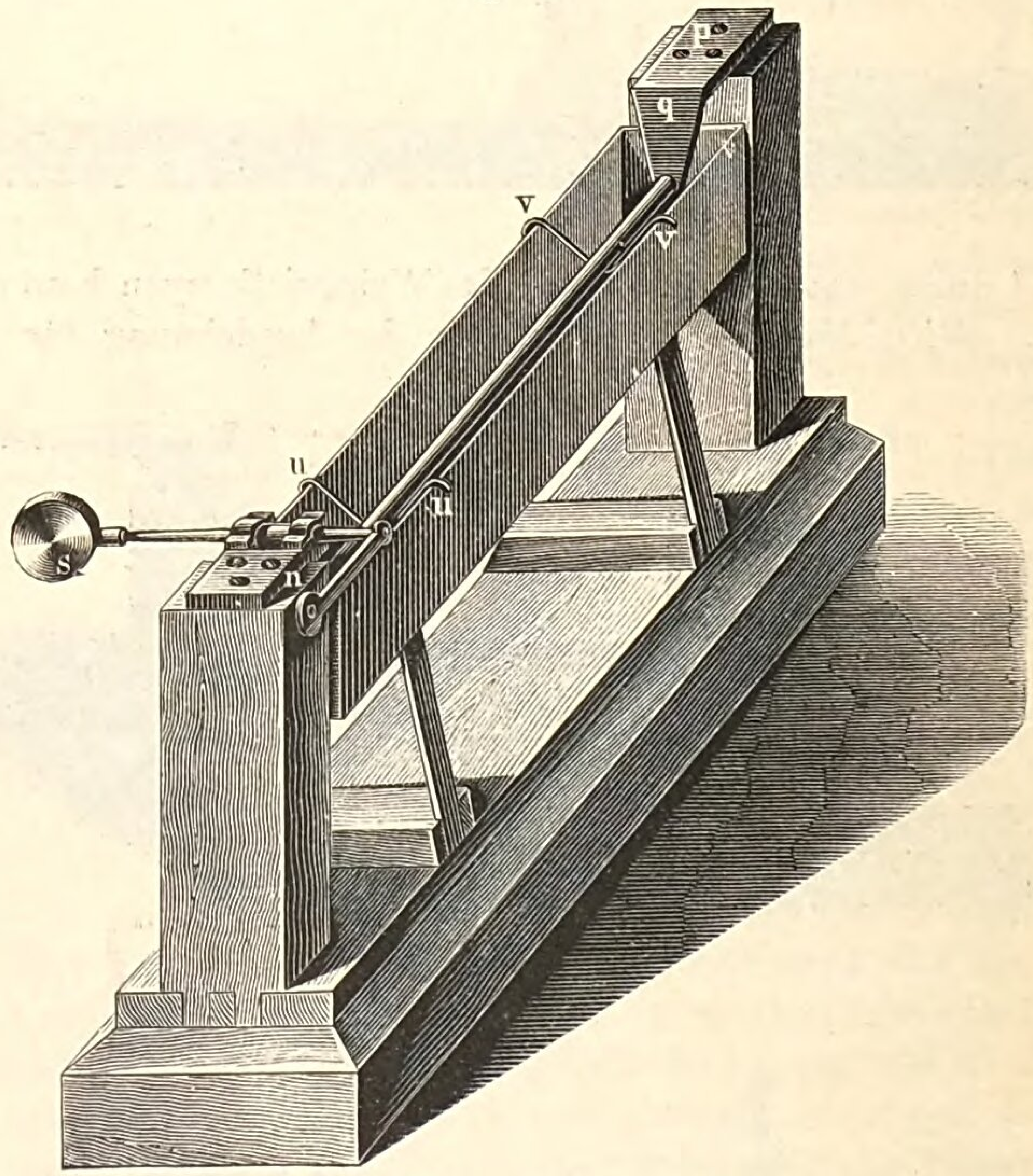
stimmte Temperaturerhöhung beabsichtigt, so muss der Apparat so eingerichtet sein, dass sich der Stab in einem mit Wasser oder Oel gefüllten Troge befindet, dessen Temperatur auf einen mit dem Thermometer zu bestimmenden Grad erhöht wird.

Der Weg, welchen das freie Ende des Hebels l zurücklegt, wenn die Temperatur der Stange t um eine bestimmte Anzahl von Graden erhöht wird, ist um so grösser, je länger l im Vergleich zu k ist. Um aber den Hebelarm l recht lang machen zu können, müsste man ihn aus einer Substanz von geringem specifischen Gewicht verfertigen. Lavoisier und Laplace haben den materiellen Hebel l durch die

gewichtlose Visirlinie eines Fernrohres ersetzt, wie durch Fig. 26 und Fig. 27 (a. v. S.) erläutert wird.

Eine aus dem zu prüfenden Material verfertigte Stange *a*, Fig. 27, lag horizontal auf zwei Querstäben, über welche sie frei hingleiten konnte. Als Widerhalt für das eine Ende dieses Stabes diente ein verticaler Stab *b*, der an einem horizontalen eisernen Querstabe hing. Die Enden dieses Querstabes waren in zwei grosse eingemauerte massive Pfeiler von Stein eingekittet. Das andere Ende des Stabes *a*

Fig. 28.



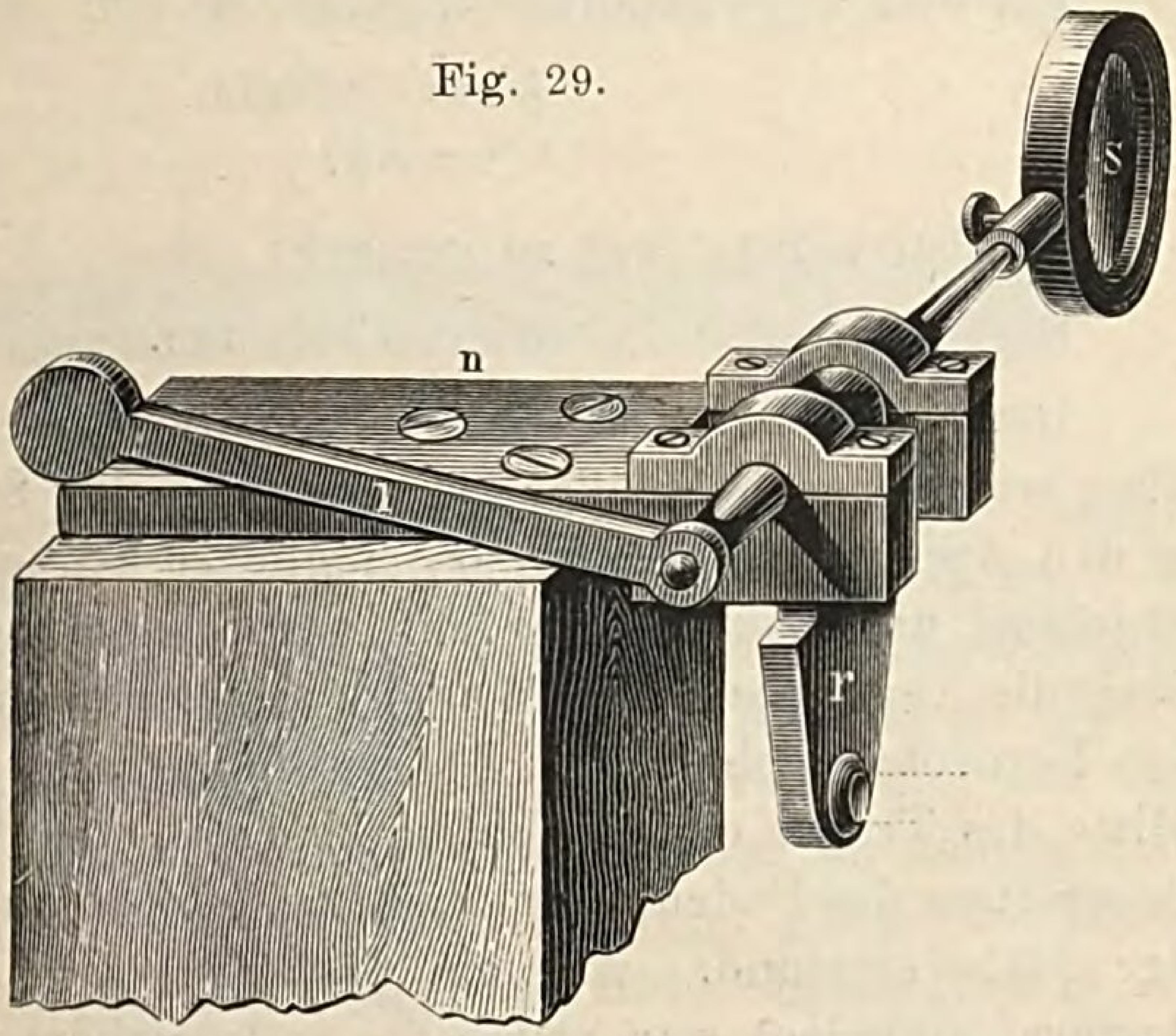
war in unmittelbarer Berührung mit einem ähnlichen Stabe *c*, der um eine horizontale Axe *d*, Fig. 26, leicht drehbar war. An derselben Axe war ein auf eine weit entfernte Scala gerichtetes Fernrohr *f* befestigt. Hier ist der Stab *c* der kürzere, die nach der Scala gerichtete Visirlinie aber der längere Hebelarm. Wenn durch die Ausdehnung der Stange *a* das untere Ende der Stange *c* auch nur unbedeutend verrückt wird, so wird dadurch die Visirlinie des Fernrohres gedreht, und man kann die kleinste Drehung auf der entfernten Scala ablesen. Eine Verrückung der Axe *d* und der festen Widerlage ist hier ganz unmöglich.

Zwischen den vier Pfeilern, Fig. 26, befindet sich ein Kasten von Kupferblech, der mit Wasser oder mit Oel gefüllt wird, in welches der

zu untersuchende Stab eingetaucht ist. Diese Flüssigkeit kann dann einmal auf den Schmelzpunkt des Eises erkaltet und dann wieder zu einer Temperatur erwärmt werden, welche genau bestimmbar ist.

Mit dem besten Erfolge hat J. Müller die Poggendorff'sche Spiegelvorrichtung zur Messung der Längenausdehnung fester Körper benutzt. Der Apparat, den er zu diesem Zwecke construirte, ist in Fig. 28 dargestellt. In einem starken Brett von Tannenholz sind zwei Pfeiler von Eichenholz befestigt, welche einen quadratischen Querschnitt von 6 cm Seite haben und welche 88 cm (im Lichten) von einander abstehen. Auf dem einen dieser Pfeiler ist die starke eiserne Platte p aufgeschraubt, welche mit einem rechtwinklig herabgebogenen Ansatz q versehen ist. Auf dem anderen Pfeiler ist eine eiserne Platte n aufgeschraubt, an deren hervorragenden Theil die Zapfenlager für eine horizontale Axe angebracht sind, welche einerseits den Spiegel s, andererseits den Hebelarm l trägt, und von welcher, wie man in Fig. 29 deutlicher sieht, der fest mit der Umdrehungsaxe verbundene eiserne Hebel r herabhängt. Sowohl q als r sind unten mit einer ein Kugelstück bildenden Hervorragung versehen; zwischen diesen beiden Warzen liegt der zu untersuchende Stab und zwar ist durch das Gewicht des eisernen Hebels l dafür gesorgt, dass der Stab an beiden Enden genau in Berührung mit den Warzen ist.

Fig. 29.



Die eisernen Platten q und r ragen von oben her in einen Trog von Weissblech hinab, auf dessen Rand die gabelförmigen Drahtstücke uu und vv aufliegen, welche den zu untersuchenden Stab tragen.

Dem Spiegel s gegenüber ist eine in Millimeter getheilte Scala in verticaler Stellung angebracht und das Spiegelbild dieser Scala wird mittelst eines Fernrohres in der bekannten Weise beobachtet. Bezeichnen wir mit

l die Länge des zu untersuchenden Stabes bei 0^0,
d den Abstand der Scala vom Spiegel,
λ den Abstand des Mittelpunktes der Warze auf dem Hebel r von der Drehungsaxe desselben,

n die Differenz der in Millimeter ausgedrückten Scalenablesungen bei 0^0 und bei 100^0,

so ist der Ausdehnungscoëfficient (auf eine Temperaturerhöhung von 100^0 bezogen)

$$\alpha = \frac{n \lambda}{2 . l . d} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Bei dem angewandten Apparate war

$$\lambda = 45 \text{ mm}$$
$$l = 827 \text{ „}$$

und die Aufstellung war so gemacht, dass

$$d = 1533 \text{ mm.}$$

Der Versuch wurde nun in folgender Weise angestellt: In den Trog wurde, nachdem der zu untersuchende Stab in gehöriger Weise in den Apparat eingelegt war, möglichst heisses Wasser vorsichtig eingegossen, und nach einiger Zeit, wenn man annehmen konnte, dass der Stab die Temperatur des Wassers angenommen habe, die Scala durch das Fernrohr beobachtet. Es wurde alsdann der Stand eines in die Mitte des Troges eingetauchten Thermometers für die Momente notirt, in welchen das Fadenkreuz zunächst gerade auf einem Haupttheilstrich der Scala einstand. Als ein Stab von gewalztem Eisen in den Apparat eingelegt war, ergab die erste sichere Ablesung einen Thermometerstand von $75,1^0$, als das Fadenkreuz bei 16,5 der Scala stand. Nach einer allmäligen Erkaltung bis auf $10,4^0$ stand das Fadenkreuz beim Theilstrich 21 der Scala.

Für eine Temperaturerniedrigung von 75,1 — 10,4 = 64,7 Grad durchlief also das Fadenkreuz auf der Scala einen Weg von 210 — 165 = 45 mm. Einer Temperaturdifferenz von 100^0 entspricht also in unserem Fall (gleichförmige Ausdehnung des Metallstabes vorausgesetzt) eine Scalenlänge von 69,9 mm oder mit anderen Worten für unseren Fall ist $n = 69,9$. Setzen wir nun in Gleichung 1) für n, λ, d und l die besprochenen Zahlenwerthe, so ergiebt sich als Ausdehnungscoëfficient des Stabeisens der Werth

$$\alpha = 0,00123,$$

ein Werth, der mit den in den folgenden Tabellen angeführten sehr gut übereinstimmt.

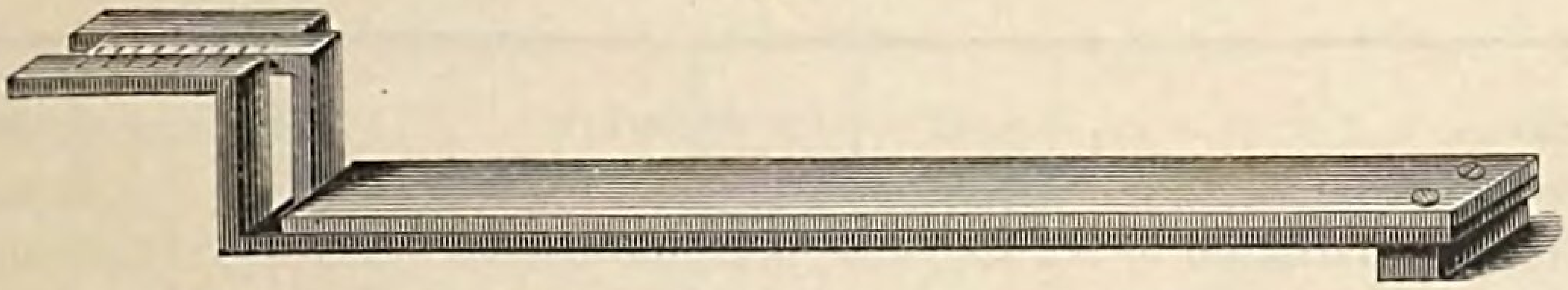
Feiner ausgeführte und empfindlichere Apparate nach ähnlichem Principe haben Director Schellen in Köln und Paul Glatzel[1]) beschrieben.

Dulong und Petit haben ein anderes Verfahren angewendet, die Ausdehnung fester Körper zu bestimmen, welches auf der Differenz

[1]) Neue Versuche über die Ausdehnung der Körper durch die Wärme. Annal. der Phys. u. Chem., Bd. 149, S. 497.

zwischen der scheinbaren und absoluten Ausdehnung des Quecksilbers, wovon später noch die Rede sein wird, beruht. Nachdem auf diese Weise die Ausdehnung des Glases und des Eisens bestimmt war, bedienten sie sich, um die Ausdehnung anderer fester Körper zu finden, des von Borda bei Gelegenheit seiner Gradmessung ersonnenen Pyrometers. Dieses Pyrometer ist in Fig. 30 dargestellt. Es besteht aus zwei aus verschiedenen Metallen gebildeten Stäben, welche ihrer Länge nach auf einander gelegt und an dem einen Ende fest verbunden sind.

Fig. 30.



Am anderen Ende trägt jeder Metallstab ein Messingstück, welches zuerst vertical aufsteigt und dann horizontal umgebogen ist. Die horizontalen Arme dieser Ansatzstücke können frei an einander hergleiten, wenn die Metallstäbe sich ungleich ausdehnen; da sie aber an der Linie, mit welcher sie zusammerstossen, eingetheilt sind, und zwar so, dass die Theilung des einen Stabes einen Nonius für den anderen bildet, dass also etwa 19 Thle. der einen Theilung gleich 20 Abtheilungen der anderen sind, so kann man mit Hülfe dieses Nonius sehr genau die Differenz der Ausdehnung der beiden Metallstäbe ablesen. Wenn nun die Ausdehnung des einen bekannt ist, so kann man leicht mit Hülfe der eben beobachteten Differenz die Ausdehnung des anderen bestimmen. Die Stäbe, welche Dulong und Petit anwendeten, waren 12 dcm lang, 25 mm breit und 4 mm dick.

Eine besonders feine, auch auf Körper von geringen Dimensionen (unter 10 mm) anwendbare Methode hat Fizeau[1]) angegeben und Abbe[2]) vervollkommnet. Dieselbe beruht auf den Verschiebungen, welche die Interferenzstreifen in dünnen Blättchen (Luftschichten) durch Aenderung der Dicke erfahren. Diese Methode und der dazu gehörige Apparat ist bereits auf S. 924 der ersten Abtheilung dieses Bandes in §. 351 beschrieben und in Fig. 600 und 601 abgebildet, worauf wir hier verweisen.

Wir geben im Nachstehenden einige Tabellen über die besten und neuesten Bestimmungen über die Ausdehnung fester Körper und verweisen im Uebrigen auf die Handbücher der Physik und auf die Tafeln von Landolt und Börnstein.

[1]) Ann. de chim. et de phys., IV. sér., Vol. 2, p. 143, 1864 (Poggend. Ann., Bd. 123, S. 515).

[2]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Bd. 13, S. 365, 1893 (Beschreibung durch C. Pulfrich).

Nach Fizeau (1869):

Name der Körper	Ausdehnungscoëfficient für 1⁰, gültig für das Intervall 40 bis 41⁰	Zunahme dieses Coëfficienten für je 1⁰ in Einheiten der 8. Decimale	Ausdehnungscoëfficient für das Intervall 0 bis 100⁰
Diamant	0,00000118	1,44	0,000132
Gasretortenkohle	0,00000540	1,10	0,000551
Graphit von Batongol	0,00000786	1,01	0,000796
Anthracit von Pennsylvanien	0,00002078	— 8,15	0,001996
Steinkohle von Charleroy	0,00002782	2,95	0,002811
Silicium, geschmolzen	0,00000763	1,69	0,000780
Schwefel aus Sicilien	0,00006413	33,48	0,006748
Selen, geschmolzen	0,00003680	11,15	0,003792
Tellur, "	0,00001675	5,75	0,001732
Arsen, sublimirt	0,00000559	4,32	0,000602
Osmium, halb geschmolzen	0,00000657	2,18	0,000679
Ruthenium, geschmolzen porös	0,00000963	2,81	0,000991
Palladium, geschmiedet, angelassen	0,00001176	1,32	0,001189
Rhodium, halb geschmolzen	0,00000850	0,81	0,000858
Iridium, geschmolzen	0,00000700	0,79	0,000708
Platin, "	0,00000899	0,78	0,000907
Platin mit $^1/_{10}$ Iridium	0,00000884	0,76	0,000892
Gold, geschmolzen	0,00001443	0,83	0,001451
Silber, "	0,00001921	1,47	0,001936
Kupfer, "	0,00001678	2,05	0,001698
Messing (71,5 Cu, 27,7 Zn, 0,3 Sn, 0,5 Pb)	0,00001859	1,96	0,001879
Bronce (86,3 Cu, 9,7 Sn, 4,0 Zn)	0,00001782	2,04	0,001802
Nickel, durch H reducirt und comprimirt	0,00001279	0,71	0,001286
Kobalt, durch H reducirt und comprimirt	0,00001236	0,80	0,001244
Eisen, durch H reducirt und comprimirt	0,00001188	2,05	0,001208
Stabeisen, weiches	0,00001210	1,85	0,001228
Gusseisen, graues	0,00001061	1,37	0,001075
Wismuth, krystall., in der Axenrichtung	0,00001621	2,09	0,001642
Antimon, krystall., in der Axenrichtung	0,00001692	— 0,94	0,001683
Zinn, comprim. Pulver	0,00002234	3,51	0,002269
Indium, geschmolzen	0,00004170	42,38	0,004594

Nach Fizeau (1869). (Fortsetzung.)

Name der Körper	Ausdehnungscoëfficient für 1°, gültig für das Intervall 40 bis 41°	Zunahme dieses Coëfficienten für je 1° in Einheiten der 8. Decimale	Ausdehnungscoëfficient für das Intervall 0 bis 100°
Blei, geschmolzen	0,00002924	2,39	0,002948
Thallium, „	0,00003021	11,41	0,003135
Zink, destillirt, comprim. Pulver	0,00002918	— 1,27	0,002905
Cadmium, „ „ „	0,00003069	3,26	0,003102
Aluminium, geschmolzen	0,00002313	2,29	0,002336
Magnesium, „	0,00002694	6,84	0,002762
Chlorkalium	0,00003803		
Chlornatrium	0,00004039		
Chlorammonium	0,00006255		
Chlorsilber	0,00003294		
Bromkalium	0,00004201		
Bromsilber	0,00003469		
Jodkalium	0,00004265		
Jodsilber, geschmolzen [1]	— 0,00000139		
Jodquecksilber	0,00002388		
Jodblei	0,00003360		
Jodcadmium	0,00002916		

[1] Das Jodsilber zieht sich bei Temperatursteigerung zusammen.

Paul Glatzel (1876):

Name der Körper	Intervall 0 bis 100°
Ahorn längs der Fasern, getrocknet	0,000502
Weissbuche	0,000604
Polysander	0,000608
Fichte	0,000608
Buchsbaum	0,000623
Rüster	0,000635
Erle	0,000699
Rothbuche	0,000716
Birnbaum	0,000721
Eiche	0,000746
Pappel	0,000761
Mahagoni	0,000784
Esche	0,000951
Ebenholz	0,000970

Matthiessen:

$l_t = l_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$; durch Wägungen unter Wasser abgeleitet:

Name der Körper	α	β
Cadmium	0,00002693	0,0000000466
Zink	0,00002741	0,0000000233
Blei	0,00002726	0,0000000074
Zinn	0,00002033	0,0000000263
Silber	0,00001809	0,0000000135
Kupfer	0,00001481	0,0000000185
Gold	0,00001358	0,0000000112
Wismuth	0,00001167	0,0000000149
Palladium	0,00001011	0,0000000093
Antimon	0,00000923	0,0000000132
Platin	0,00000851	0,0000000035
Legirungen nach Aequivalenten:		
Sn_4Pb	0,00006200	0,0000000988
Pb_4Sn	0,00008087	0,0000000332
$CdPb$	0,00009005	0,0000000133
Sn_4Zn	0,00006377	0,0000000807
Sn_6Zn	0,00006236	0,0000000822
$BiSn_2$	0,00004997	0,0000000101
$BiPb_2$	0,00008462	0,0000000159
$AuSn_2$	0,00003944	0,0000000289
Ag_4Au	0,00005166	0,0000000000
$AgAu$	0,00004916	0,0000000000
$AgAu_4$	0,00003115	0,0000001185

F. Kohlrausch:

Name der Körper	Intervall	Ausdehnungscoëff. für 1°
Hartgummi	16° 7 bis 25° 3	0,0000770
„	25,3 „ 35,4	0,0000842
„	bei t Graden	$0,000061 + 0,00000076\,t$

Verschiedene Autoren:

Substanz	Temperatur	Ausdehnungs-coëfficient für 1°	Beobachter
Phosphor	8 bis 16	0,0001195	Kopp
"	16 " 42	0,0001278	"
Neusilber	0 " 100	0,0000184	Pfaff
Glas:			
Jenaer Silicatflint	40°	0,00000731	Weidmann
Schwerstes Silicatflint 5,57	50 bis 60	0,00000935	Pulfrich
Gewöhnl. " 0,544	"	0,00000788	"
Leichtes " 0,154	"	0,00000789	"
Jenaer Silicat Crown	40°	0,00000867	Weidmann
Weiches Thüringerglas	"	0,00000938	"
Jenaer Normalthermometerglas	0 bis 100	0,0000081	Schott
Jenaer Glas 59'''	"	0,0000059	"
Vulcanit	0 bis 18	0,0000636	Mayer
Porcellan (Meissen)	0 " 100	0,00000806	Weinhold
" "	1400°	0,0000107	Eckart u. Schertel
Eis	— 20 bis 0	0,0001125	Brunner
"	— 12 " 0	0,0001050	Marchand
Flussspath	50 " 60	0,00005734	Pulfrich
Kalkspath	"	0.00001447	"
Quarz	"	0,00003520	"
Steinsalz	"	0,00012117	"
Kautschuk gespannt	—	0,000686	Lebedeff
Kautschuk ungespannt	—	0,000675	"
Guttapercha	10°	0,000546	Russell
"	20°	0,000595	"
"	30°	0,000646	"
"	40°	0,000695	"
Paraffin	33,5 bis 37,7	0,00260	"
"	37,7 " 41,0	0,00666	"

Die cubische Ausdehnung ist die Vergrösserung, welche 15
das Volum eines Körpers durch die Temperaturerhöhung erleidet. Auch hier wird das Volum des Körpers bei 0° zum Ausgangspunkte genommen, und unter dem cubischen Ausdehnungscoëfficienten versteht man die Zahl, welche angiebt, um den wievielten Theil seines ursprünglichen Volums bei 0° sich ein Körper ausdehnt, wenn man ihn um die Einheit der Temperatur erwärmt. Bei Flüssigkeiten meint man immer den cubischen Ausdehnungscoëfficienten. Wenn man also sagt, der Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers bezogen auf das Intervall 0 bis 100° sei 0,018, so heisst das, das Quecksilber dehnt sich

bei einer Temperaturerhöhung von 0 bis 100° um $\frac{18}{1000}$ seines Volums bei 0° aus. Kennt man den Ausdehnungscoëfficienten und ausserdem das Volum eines Körpers bei 0°, so kann man sein Volum für eine Temperatur von t^0 auf dieselbe Weise (wenigstens angenähert) berechnen, wie dies bei der Längenausdehnung der festen Körper gezeigt wurde; überhaupt gelten die dort abgeleiteten Gleichungen auch hier.

Bei tropfbar-flüssigen und gasförmigen Körpern wird durch den Versuch unmittelbar die cubische Ausdehnung bestimmt, während bei festen Körpern die cubische Ausdehnung meist aus der beobachteten linearen berechnet werden muss.

Der Ausdehnungscoëfficient für die cubische Ausdehnung fester Körper ist dreimal so gross als der Ausdehnungscoëfficient für die lineare Ausdehnung.

Man kann sich davon durch folgende Ueberlegung überzeugen. Es sei l die Seite eines Würfels bei 0°, so ist l^3 das Volum desselben, welches wir mit v bezeichnen wollen; wenn nun der Würfel bis auf 100° erwärmt wird, so ist jede Seite desselben $l\,(1 + \alpha)$, mithin ist jetzt der Inhalt des Würfels:

$$v' = l^3\,(1 + \alpha)^3 = l^3\,(1 + 3\alpha + 3\alpha^2 + \alpha^3).$$

Da aber α eine sehr kleine Grösse ist, so kann man die höheren Potenzen derselben vernachlässigen, und der Werth von v' reducirt sich demnach auf

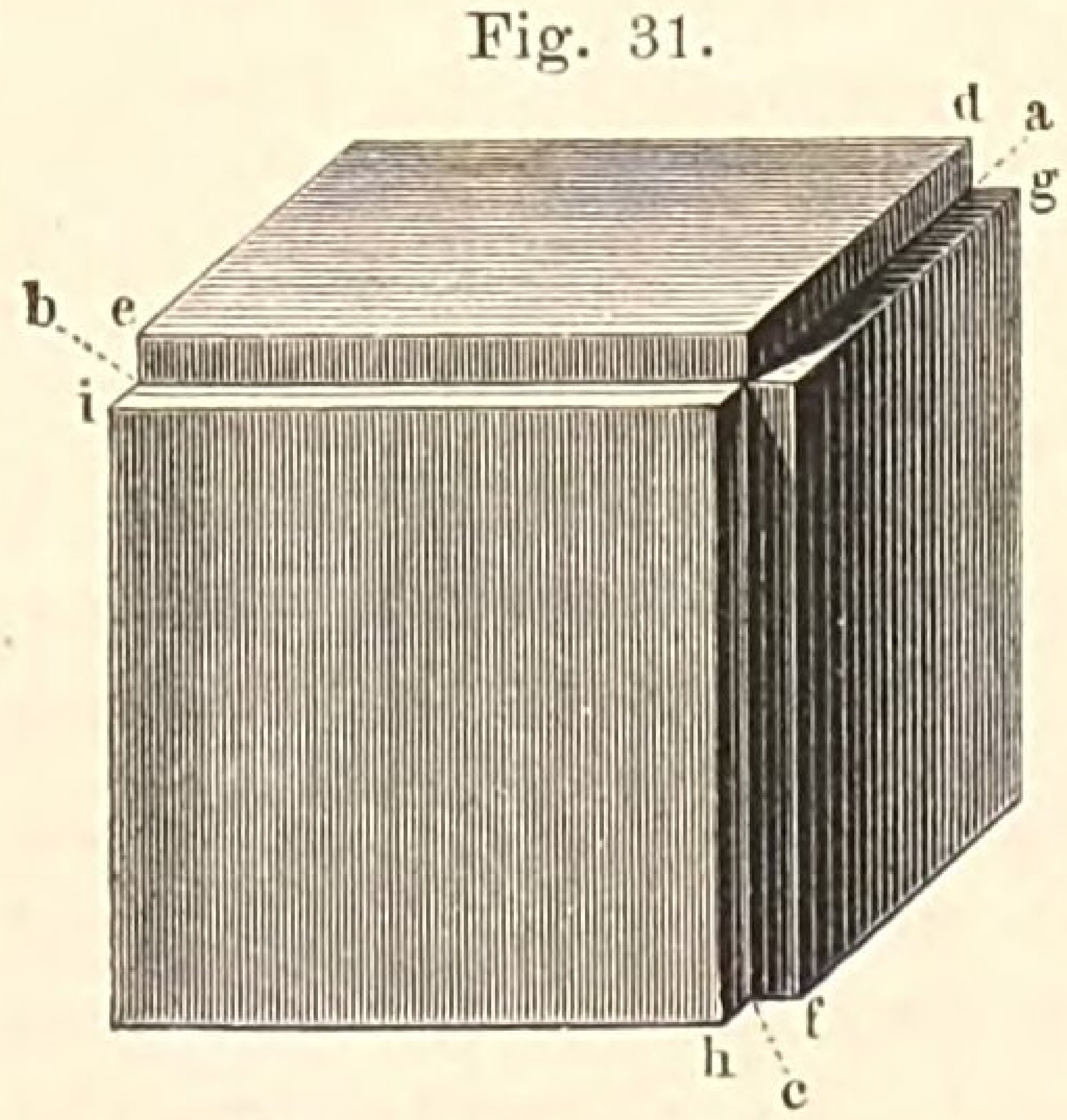
$$v' = l^3\,(1 + 3\alpha) = v\,(1 + 3\alpha).$$

Das Volum v ist also um $3\,\alpha v$ gewachsen; der Ausdehnungscoëfficient für das Volum ist also $3\,\alpha$.

Wir wollen versuchen, dies noch auf geometrischem Wege anschaulich zu machen.

Es sei $a\,b\,c$ (Fig. 31) ein Würfel aus einem isotropen Stoffe, dessen linearer Ausdehnungscoëfficient $= \alpha$, dessen Volum bei $0^0 = l^3 = v^0$ ist. Würde sich dieser Würfel beim Erwärmen auf 100° nur von unten nach oben um die Länge $ad = l.\alpha$ ausdehnen, so würde der Zuwachs an Volum nur gleich dem Parallelopiped $l\,.\,l\,.\,l\,.\,\alpha = l^3\,.\,\alpha$ sein. Der Würfel dehnt sich aber auch von links nach rechts und von vorn nach hinten aus. Die drei zugewachsenen Parallelopipede betragen also $3\,l^3.\alpha$. Nun nimmt aber jedes dieser Parallelopipede gleichzeitig an der Ausdehnung parallel seinen Quadratseiten theil, wodurch noch drei die Kanten ausfüllende Parallelopipede vom Inhalte $3\,.\,l.\,l\,.\,\alpha\,.\,l\,.\,\alpha = 3\,l^3\,.\,\alpha^2$ zuwachsen. End-

Fig. 31.



lich haben wir noch einen in der Ecke zuwachsenden Würfel von der Grösse $l.\alpha.l.\alpha.l.\alpha = l^3.\alpha^3$. Der Gesammtzuwachs an Volum beträgt also für alle diese sieben Stücke:

Für die drei quadratischen Platten .	$3\,l^3.\alpha$
„ die Kantenparallelopipede . .	$3\,l^3.\alpha^2$
„ den Eckwürfel	$l^3.\alpha^3$
Zusammen	$l^3(3\alpha + 3\alpha^2 + \alpha^3)$

Man übersieht sofort, dass von diesen Gliedern nur das erste in Betracht kommt, sobald der Ausdehnungscoëfficient α nur klein ist.

Für eine Glassorte, deren Ausdehnungscoëfficient für lineare Ausdehnung 0,00083 beträgt, ist demnach die cubische Ausdehnung, welche einer Temperaturerhöhung von 0 bis 100⁰ entspricht, 0,00249 des ursprünglichen Volums und dies ist dann auch die Vergrösserung des Rauminhaltes, welche ein aus dieser Glassorte verfertigtes Gefäss bei einer Temperaturerhöhung von 100⁰ erfährt.

Viele feste Körper kommen weder in hinlänglichen Massen noch in geeigneter Form vor, um aus ihnen Stäbe zu bilden, wie sie zur Ermittelung der linearen Ausdehnung nöthig sind. In solchen Fällen kann man unmittelbar die cubische (räumliche) Ausdehnung durch den Versuch bestimmen. Am einfachsten geschieht dies, indem man das specifische Gewicht der fraglichen Körper einmal bei niedriger Temperatur (10 bis 20⁰) und dann bei höherer Temperatur (40 bis 50⁰) bestimmt. Nach der Methode mittelst des Pyknometers fand Kopp den cubischen Ausdehnungscoëfficienten für 1⁰ C.

Für Kupfer	0,000051	Für Kalkspath . . .	0,000018
„ Blei	0,000089	„ Arragonit . . .	0,000065
„ Eisen	0,000037	„ Schwerspath . .	0,000058
„ Zink	0,000089	„ Quarz	0,000042
„ Schwefel . . .	0,000183	„ Weiches Natronglas	0,000026
„ Flussspath . . .	0,000062	„ Hartes Kaliglas .	0,000021

Auch nach der hydrostatischen Methode kann man hierbei verfahren, indem man den zu untersuchenden Körper bei verschiedenen Temperaturen in einer Flüssigkeit wiegt, deren specifisches Gewicht bei diesen Temperaturen bereits genau bekannt ist. Auf diese Weise wurden die in der Tabelle S. 56 mitgetheilten, von Matthiesen ausgeführten linearen Ausdehnungscoëfficienten aus den cubischen Coëfficienten erhalten. Wir kommen auf diesen Gegenstand später noch einmal zurück.

Das Eis zieht sich bei verminderter Temperatur mehr und mehr zusammen, und zwar ist der Coëfficient für die cubische Ausdehnung des Eises nach Brunner 0,000113, nach Plücker 0,000158.

16 **Anwendungen der Ausdehnung fester Körper.** Die Kraft, mit welcher sich die Körper beim Erwärmen ausdehnen, ist gleich dem Widerstande, den sie einer Compression entgegensetzen. An einen Eisenstab von 1 qcm Querschnitt müsste man ein Gewicht von 100 kg anhängen, damit er um 0,000048 seiner Länge ausgedehnt werde. Durch eine Erwärmung von 0 bis 100° wird aber der gleiche Eisenstab um 0,001235, also fast um 26 mal so viel ausgedehnt als durch das Anhängen eines Gewichtes von 100 kg. Man müsste demnach (vorausgesetzt, dass dabei die Elasticitätsgrenze nicht überschritten würde) ein Gewicht von 2600 kg anhängen, um die gleiche Verlängerung zu erzielen, wie sie eine Temperaturerhöhung von 0 bis 100° bewirkt.

Es würde also auch eines Gegendruckes von ungefähr 2600 kg bedürfen, um die einer Temperaturerhöhung von 0 bis 100° entsprechende Ausdehnung eines Eisenstabes von 1 qcm Querschnitt zu hindern.

Die Kraft, mit welcher sich ein fester Körper beim Erkalten zusammenzieht, ist gleich derjenigen, mit welcher er sich beim Erwärmen ausdehnt.

Legt man einen heissen eisernen Reif um ein Rad, so dass er eben passt, so wird er nach dem Erkalten das Rad so fest zusammenhalten, wie man es auf keine andere Weise zu erreichen im Stande wäre.

Um durch einen Vorlesungsversuch zu zeigen, wie gross die Kraft ist, mit welcher sich das Eisen beim Erkalten zusammenzieht, kann

Fig. 32.

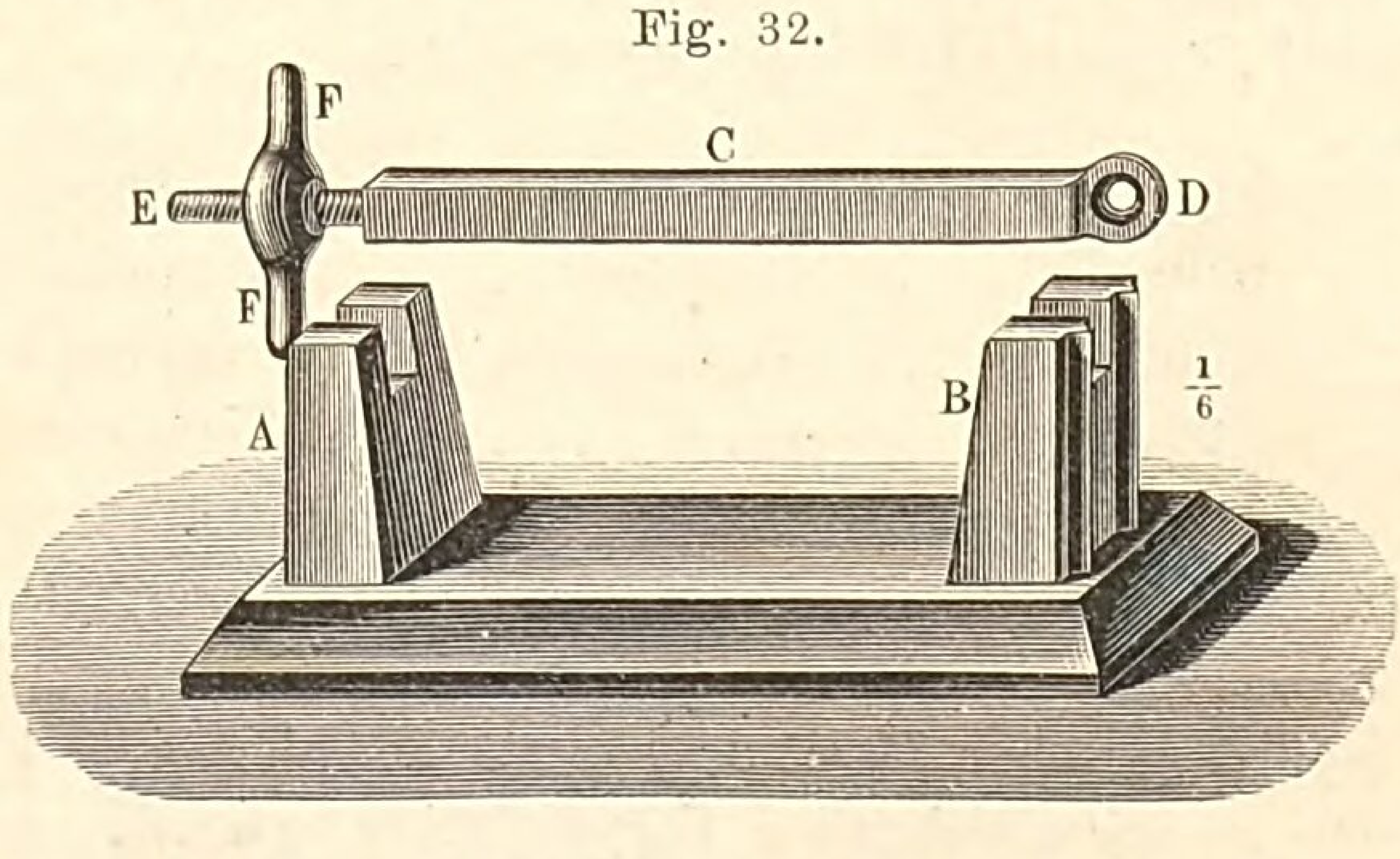
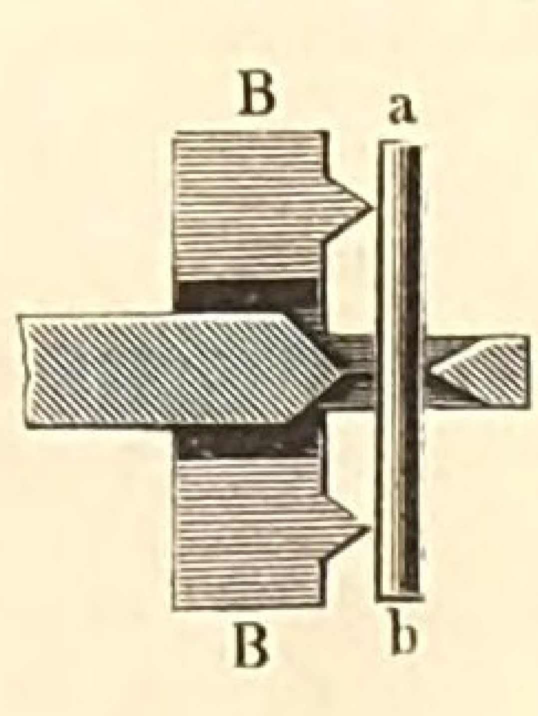


Fig. 33.

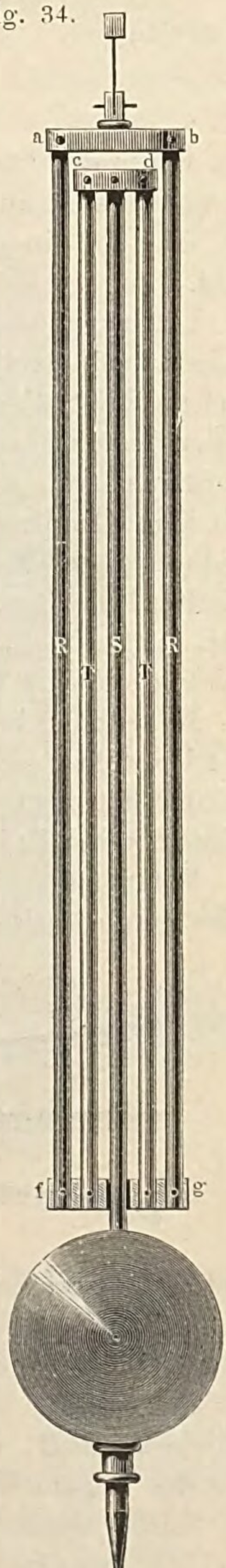


man den Apparat Fig. 32 benutzen. In die obere Höhlung zweier Ständer *A* und *B* eines starken, gusseisernen Stativs wird eine vorher rothglühend gemachte, 30 bis 40 cm lange schmiedeeiserne Stange *C* eingelegt, deren quadratischer Querschnitt 19 mm Seitenlänge hat und welche einerseits mit einem innen scharfkantigen Ringe *D*, andererseits mit einer Schraubenspindel *E* endigt, auf welche die Schraubenmutter *F* passt.

Sobald der glühende Stab *C* eingelegt ist, wird durch den Ring *D* ein 6 cm langes und 9 mm dickes Stäbchen *ab*, Fig. 33, von Gusseisen

eingesteckt und dann die Schraubenmutter F fest angetrieben, so dass das Stäbchen ab durch die innere Schneide des Ringes D fest gegen zwei Hervorragungen des Ständers B angedrückt wird, wie durch Fig. 33 deutlich wird.

Fig. 34.



Wenn nun der Stab C erkaltet (was man durch Aufgiessen von kaltem Wasser beschleunigen kann), so bricht nach einiger Zeit das Stäbchen ab unter scharfem Knacken in der Mitte durch und die beiden Stücke fliegen dabei einige Fuss weit fort.

In Folge der Ausdehnung durch die Wärme wird ein aus einer einfachen Stange gebildetes Pendel bei höherer Temperatur länger sein als bei niedriger, es wird daher im Sommer langsamer schwingen als im Winter, und wenn ein solches Pendel zur Regulirung einer Uhr angewendet wird, so ist der Gang der Uhr von der Temperatur abhängig. Bei den Compensationspendeln, welche ihres Aussehens wegen auch Rostpendel genannt werden, ist dieser nachtheilige Einfluss der Ausdehnung vermieden. Fig. 34 stellt ein Compensationspendel dar. An einem kurzen Stück einer Stahlfeder, mittelst dessen das ganze Pendel aufgehängt ist, ist das horizontale Querstäbchen ab befestigt, welches die beiden mit R bezeichneten Eisenstäbe trägt. Unten sind die beiden Stäbe R durch den horizontalen, die beiden Zinkstäbe T tragenden Querstab fg verbunden. Auf dem oberen Ende der Zinkstäbe T ist ferner das Querstäbchen cd befestigt, an welchem endlich der Eisenstab S hängt, welcher frei durch eine Höhlung des Querstabes fg hindurchgehend die Pendellinse trägt. Durch eine thermische Verlängerung der Eisenstäbe R wird das Querstück fg gesenkt, und dadurch ebenso wie durch die Verlängerung von S die Pendellänge vergrössert, während durch die Verlängerung der Zinkstäbe T das Querstäbchen cd gehoben und also das Pendel verkürzt wird. Die Gesammtlänge des Pendels ist offenbar $L = R + S - T$.

Bei einer Temperaturerhöhung von t Graden wird die Länge des Pendels:

$$L_t = (R + S)(1 + 0{,}0000122\,t) - T(1 + 0{,}0000294\,t).$$

Es ist aber $L = L_t$, wenn

$$(R + S)\ 0{,}0000122\ t = T . 0{,}0000294\, t,$$

wenn also

$$R + S = \frac{294}{122}\ T,$$

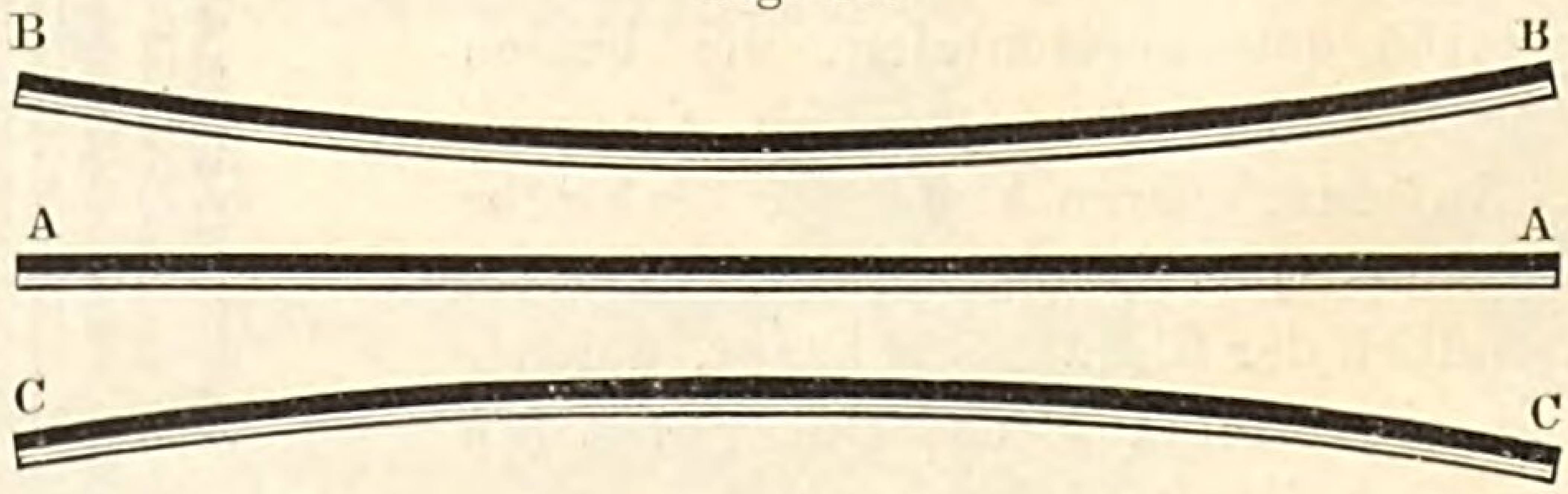
d. h. wenn die Länge des Eisenstabes S und eines der Eisenstäbe R zusammen sich zu der Länge eines der Zinkstäbe T umgekehrt verhält wie der lineare Ausdehnungscoëfficient des Eisens zu dem des Zinks.

Um nach dem Schema der Figur ein Compensationspendel construiren zu können, muss der Ausdehnungscoëfficient des Metalles, aus welchem das Stäbepaar T verfertigt ist, mehr als doppelt so gross sein als der des Eisens oder des Stahls, welchen man für den Stab S und das Stäbepaar R verwendet. Aus Messing und Eisen lässt sich deshalb kein Compensationspendel mit 5 Stäben construiren. Bei Anwendung dieser Metalle, deren Ausdehnungscoëfficienten sich ungefähr verhalten wie 3 zu 2, hat man mindestens 9 Stäbe nöthig, nämlich einen mittleren Eisenstab, an welchem die Linse hängt, und ferner zwei Paar Eisenstäbe und zwei Paar Messingstäbe.

Man findet bei Uhrenhändlern häufig ähnlich aussehende „Rostpendel“, welche jedoch nur auf den Schein berechnet sind, da die Verbindung der Stäbe eine solche ist, dass von einer Compensationswirkung keine Rede sein kann.

Wenn man bei einer mittleren Temperatur von ungefähr 15° zwei gleich lange Streifen von Metallen auf einander nietet, welche ungleiche

Fig. 35.



Ausdehnungscoëfficienten haben, wie z. B. Zink und Eisen, so muss sich ein solcher Streifen bei jeder Temperaturveränderung krümmen, wie dies Fig. 35 andeutet; und zwar wird sich der Streifen so krümmen, dass das stärker sich ausdehnende Metall das nach Aussen gekehrt ist, wie bei BB, wenn die Temperatur steigt, während es die innere Seite des Bogens bildet, wenn die Temperatur abnimmt.

Solche zusammengenietete Streifen werden **Compensationsstreifen** genannt, weil man sie zur Compensation der Unruhe in Chronometern benutzt. Die Schwankungen der Temperatur influiren nämlich die Schwingungsdauer der Unruhe in ähnlicher Weise, wie die der Pendel. Diesem Uebelstande wird durch die Fig. 36 darge-

stellte Einrichtung des Balanciers abgeholfen, welcher nicht durch einen geschlossenen, durch radiale Speichen mit der Axe verbundenen Ring gebildet wird, sondern aus zwei metallenen Armen *A A* besteht, deren jeder an seinem Ende einen metallischen Bogen *B C* trägt. Diese Bogen sind durch über einander genietete Streifen ungleich ausdehnbarer Metalle gebildet und zwar ist das Metall, welches sich am stärk-

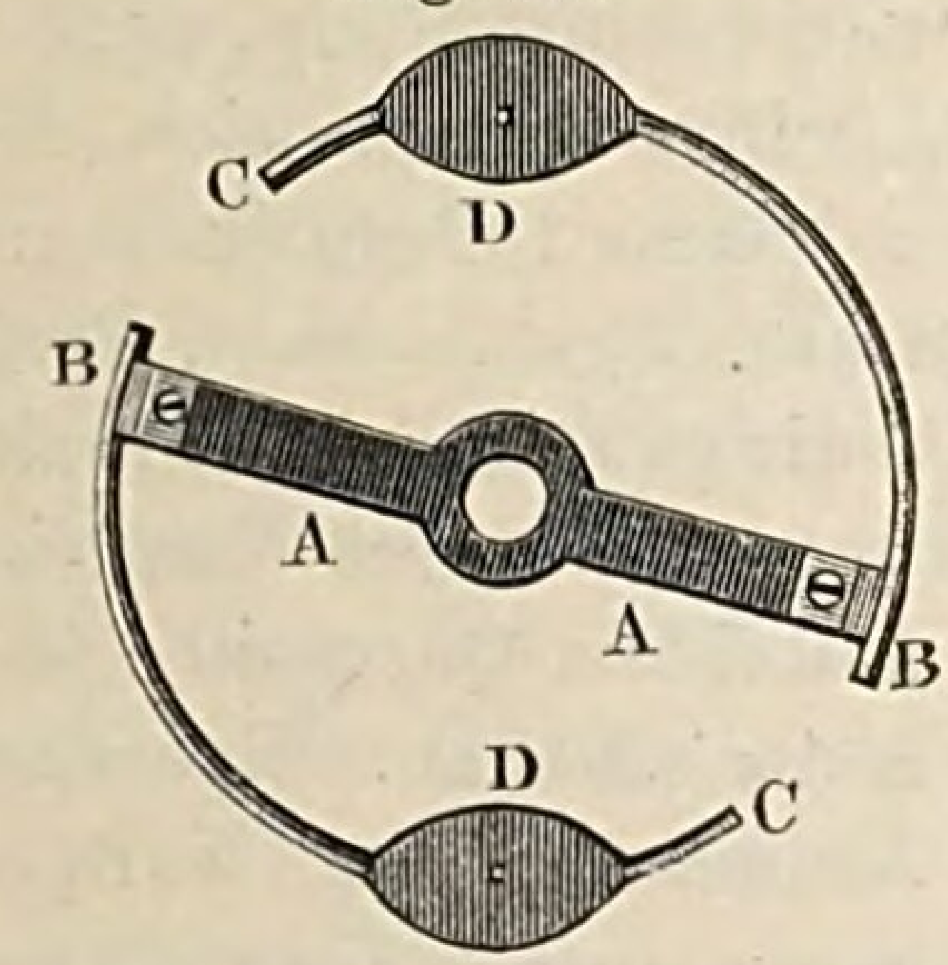


Fig. 36.

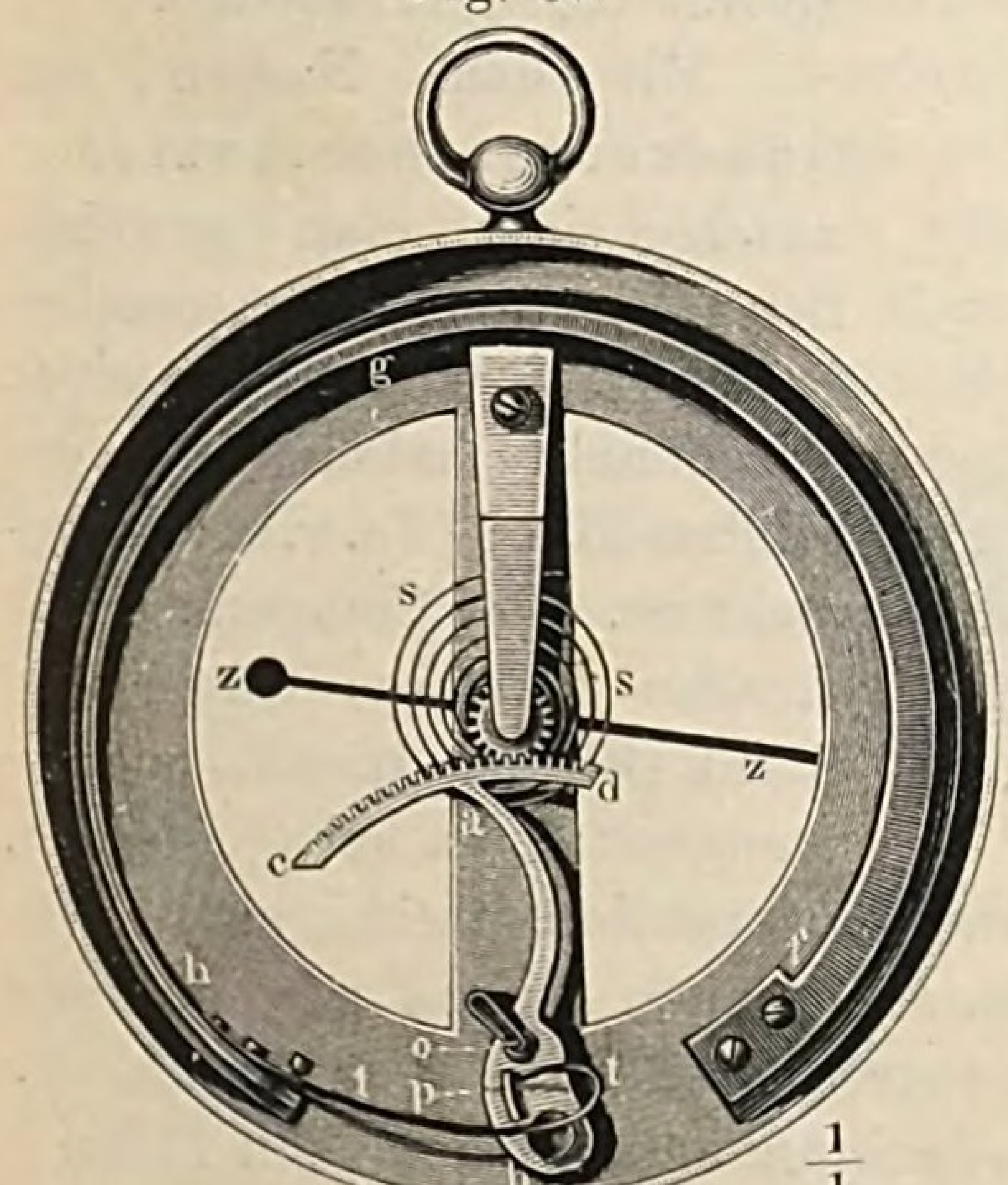


Fig. 37.

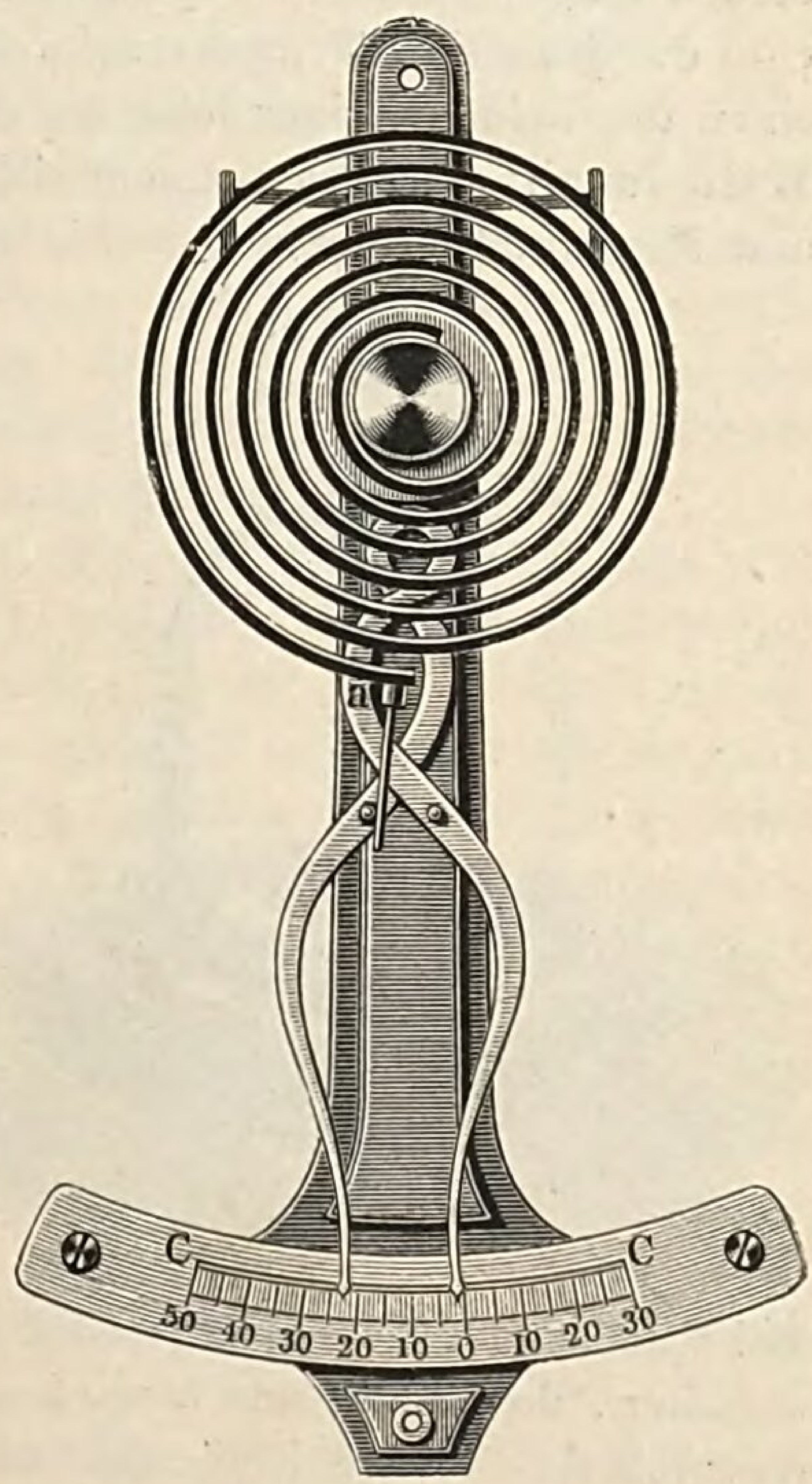


Fig. 38.

sten ausdehnt, das äussere. Wenn nun die Temperatur steigt, so verlängern sich die Arme *A A*; gleichzeitig nimmt aber die Krümmung der Bogen *B C* zu, so dass die freien Enden *C* derselben und mit ihnen die kleinen Metallmassen *D* der Axe genähert werden.

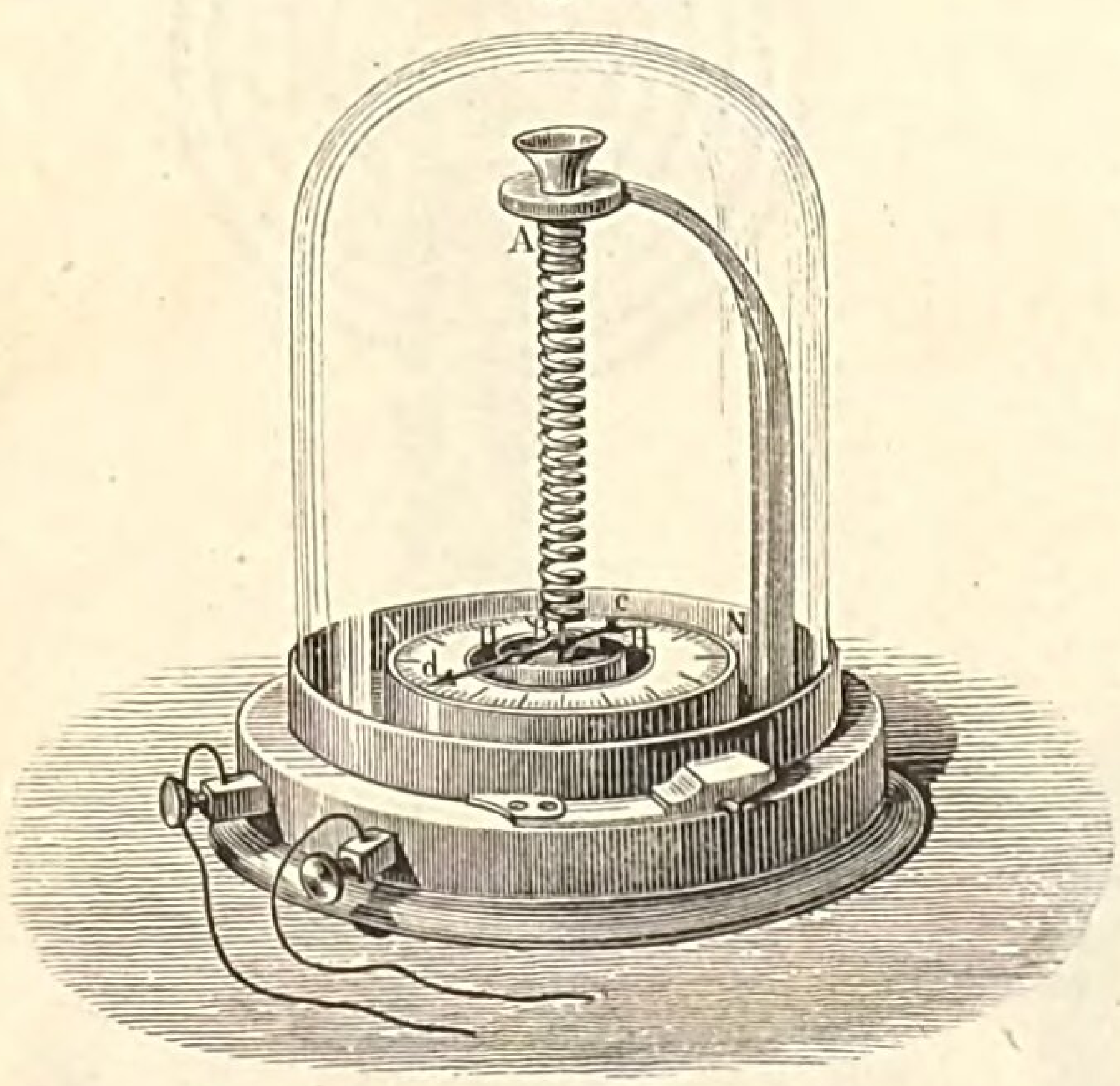
Man hat solche aus verschiedenen Metallen zusammengesetzte Stäbe und Streifen auch zur Construction von Thermometern benutzt.

Nach F. Kohlrausch eignet sich hierzu besonders gut auch ein aus Hartgummi und Elfenbein zusammengesetzter Doppelstreifen.

Fig. 38 stellt ein von Hermann und Pfister in Bern construirtes Metallthermometer vor, welches insbesondere als Maximum- und Minimumthermometer verwendbar ist.

Die aus zwei Metallen verschiedener Ausdehnung zusammengesetzte Spirale erweitert sich bei steigender, verengt sich bei sinkender Temperatur. Dadurch wird ein am unteren, freien Ende befindlicher Stift bewegt und zwar nach links beim Steigen, nach rechts beim Sinken. Durch diesen Stift wird, wie die Figur ersehen lässt, bald der eine, bald der andere der beiden Zeiger verschoben, welche in ihren extremen Lagen stehen bleiben und auf der Scala die Temperaturextreme ablesen lassen. Zu jeder neuen Einstellung werden die beiden Zeiger dem Stifte genähert, so dass ihre Spitzen sich decken. Um die jeweilige Temperatur ablesen zu können, braucht man nur einen der beiden Zeiger leise an den Stift anzulegen. Nach Professor Wild fungirt dieses Instrument sicherer als die gewöhnlichen Maximum- und Minimumthermometer. Die Graduirung wird durch Vergleichung mit einem Quecksilberthermometer erhalten. Eine allmälige Aenderung des Nullpunktes kann durch Verstellung der Spirale corrigirt werden.

Fig. 39.



Mit dem Namen der Quadrantenthermometer unterscheidet man gewöhnlich solche Metallthermometer, welche die Gestalt einer Taschenuhr haben, wie ein solches Fig. 37 (a. v. S.) dargestellt ist. Der Compensationsstreifen *fgh*, aus Kupfer und Stahl (Kupfer innen) zusammengesetzt, ist bei *f* befestigt. Bei wachsender Temperatur wird der Compensationsstreifen sich etwas strecken, das freie Ende *h* wird sich etwas nach Aussen bewegen und dadurch das untere Ende des um *o* drehbaren Hebels *aob* nach der Linken gezogen, indem ein bei *h* befestigter stählerner Haken *tt* bei *p* gegen eine Hervorragung des Hebels andrückt. Durch diese Drehung des Hebels wird der gezahnte Bogen *cd* nach der Rechten gedreht, was dann, mittelst eines kleinen gezahnten Rades, die Drehung des Zeigers *zz* in der Richtung von *f* nach *g* hin zur Folge hat. Die Theilung, vor welcher sich der Zeiger bewegt, ist in unserer Figur, als auf der anderen Seite des Instrumentes liegend, nicht sichtbar.

Bei abnehmender Temperatur bewirkt die Spiralfeder *ss* eine Drehung in entgegengesetzter Richtung.

Solche Metallthermometer werden seit einigen Jahren auch als Fieberthermometer construirt. Die vom Verfasser untersuchten Exemplare zeigten sich als genaue und verlässliche Instrumente, deren Verbreitung aber der hohe Preis im Wege stehen dürfte.

Breguet's Thermometer, Fig. 39, ist unter allen Metallthermometern das empfindlichste.

Drei Metallstreifchen, Silber, Gold und Platin, sind so auf einander gelöthet, dass sich das Gold in der Mitte befindet zwischen dem stärker ausdehnbaren Silber und dem weniger ausdehnbaren Platin. Die zusammengelötheten Metallstreifen sind dann zu einem sehr dünnen Bande ausgewalzt. Nachdem dieses Band schraubenförmig aufgewunden worden ist, wird das Ende desselben bei *A*, Fig. 39, befestigt, und an das untere Ende *B* desselben eine leichte horizontale Nadel *cd* angehängt, deren Spitze *d* sich über einen getheilten Kreis hinbewegen kann. Jede Temperaturveränderung bewirkt nun in Folge der ungleichen Ausdehnbarkeit der Metalle, aus welchen das Spiralband zusammengesetzt ist, dass sich dasselbe mehr auf- oder mehr zuwindet, wodurch dann die Nadel *cd* um einen der Temperaturveränderung entsprechenden Winkel gedreht wird. Die Theilung des Kreises, über welchen sich die Nadelspitze *d* hinbewegt, wird durch Vergleichung mit einem Quecksilberthermometer ausgeführt.

An dem in Fig 39 dargestellten Metallthermometer ist nun noch eine weitere Einrichtung angebracht, wodurch dasselbe zur Messung schwacher galvanischer Ströme brauchbar wird. Ein in der Mitte der Nadel *cd* befestigtes Stiftchen hängt nämlich in ein Quecksilbergefäss *HH* herab, welches mit dem Messingbügel *NA* nur durch das Spiralband in leitender Verbindung steht. Wird nun das Quecksilbergefäss *H* mit dem einen, der Messingbügel *NA* mit dem anderen Pol eines galvanischen Rheomotors in Verbindung gebracht (was durch die beiden in unserer Figur sichtbaren Schraubklemmen vermittelt wird), so wird das Spiralband durch den elektrischen Strom erwärmt, und die Nadel wird um eine der Stromstärke entsprechende Anzahl von Graden gedreht werden.

Ein vertical gespannter Platiniridiumdraht, dessen Verlängerung durch einen Mechanismus auf einen Zeiger übertragen wird, ist insbesondere bei Wechselstromanlagen als Hitzdrahtvoltmeter im Gebrauche.

Ungleiche Ausdehnung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen. Mitscherlich[1]) hat nachgewiesen, dass Krystalle, welche nicht dem regulären System angehören, nach verschiedenen Richtungen hin eine ungleiche Ausdehnung durch die Wärme erleiden. 17

Es lässt sich dies am leichtesten am krystallisirten Gyps, und zwar an der Varietät nachweisen, von welcher schon in der Lehre vom Lichte die Rede war. Man findet häufig Zwillingskrystalle dieses Minerals, welche ungefähr die Gestalt Fig. 40 (a. f. S.) haben und unter dem Namen „Schwalbenschwänze" bekannt sind. Aus einer solchen Platte

[1]) Pogg. Ann., Bd. 41.

wird ein Stück in der Weise herausgeschnitten, dass die Schnittflächen *ab* und *de* rechtwinklig auf der Zusammensetzungsfläche *mm'* der beiden Individuen stehen. Bei der Temperatur, bei welcher der Krystall geschliffen wird, sind diese beiden Schnittflächen vollkommen eben; sobald man aber den Krystall auf 60 bis 80° erwärmt, erscheinen die beiden Flächen gebrochen, wie dies in Fig. 41 angedeutet ist, denn man erblickt, nach der Vorderfläche *bna* hinsehend, zwei Spiegelbilder eines entfernten Gegenstandes. Es geht daraus hervor, dass der Krystall durch ungleichförmige Ausdehnung seine Gestalt verändert hat.

Fig. 40.

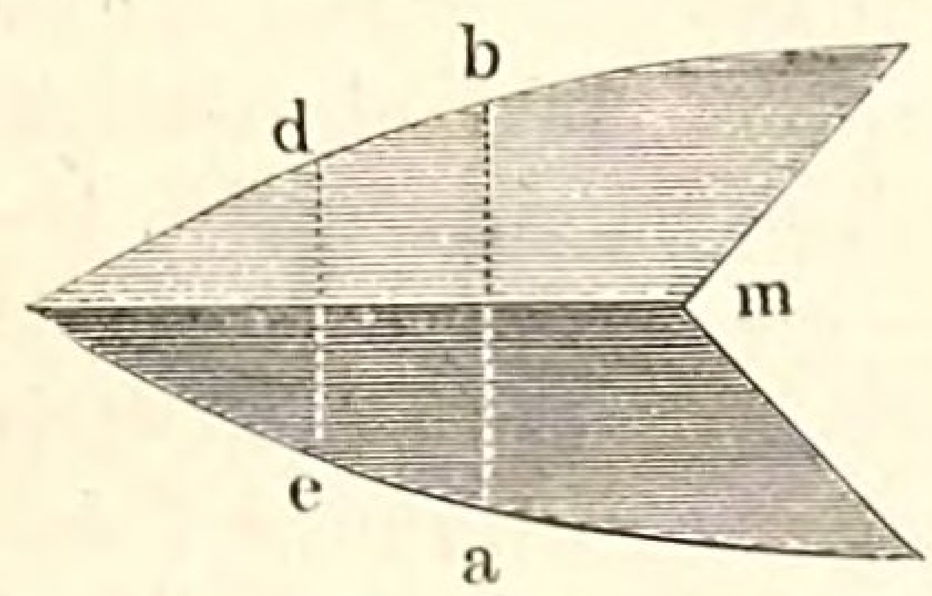
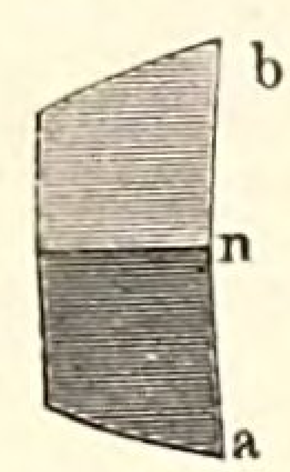


Fig. 41.



Für eine Temperaturveränderung von 10° C. betrug nach Mitscherlich's Messungen die Veränderung des Winkels *bna* schon $1\frac{1}{2}$ Minuten.

Aehnliche Erscheinungen lassen sich auch hervorbringen, wenn man zwei Krystalle so zusammenkittet, dass die Richtung der Axen in beiden verschieden ist, und dann in ähnlicher Weise eine Fläche anschleift, wie beim Gypszwilling; diese Fläche wird alsdann beim Erwärmen gebrochen erscheinen.

Durch eine Temperaturerhöhung von 100° C. wird der stumpfe Kantenwinkel eines Kalkspathrhomboëders (Spaltungsrhomboëders) um $8\frac{1}{2}$ Minuten kleiner, woraus hervorgeht, dass die Ausdehnung in der Richtung der Hauptaxe grösser ist als rechtwinklig zu der Axe. Nach Mitscherlich's Messungen [1]) ist der Ausdehnungscoëfficient des Kalkspathes:

In der Richtung der Hauptaxe . .	+ 0,0000286
Senkrecht zur Hauptaxe	— 0,0000056
Cubische Ausdehnung	+ 0,0000196

Rechtwinklig zur Hauptaxe findet also eine Contraction statt, wenn die Temperatur steigt.

Bezeichnet man mit r_1 die lineare Ausdehnung längs der Hauptaxe eines einaxigen Krystalls, mit r_2 dieselbe senkrecht auf die Hauptaxe und ist φ der Winkel, den irgend eine Richtung mit der Hauptaxe bildet, so findet man die Ausdehnung in dieser Richtung r' nach der Gleichung

$$r' = r_1 \cos^2 \varphi + r_2 \sin^2 \varphi.$$

Die cubische Ausdehnung ist dann durch $r_1 + 2 r_2$ gegeben.

Ist r_1 oder r_2 negativ, so kann die cubische Ausdehnung positiv, negativ oder auch = Null sein.

[1]) Vergl. auch Pfaff, Pogg. Ann., Bd. 104 und 107.

Fizeau[1]) hat die Ausdehnung der Krystalle ebenfalls durch den Ausdruck $1 + \alpha t + \beta t^2$ darstellbar gefunden, so z. B. fand er beim Beryll für die Richtung der Hauptaxe:

$$\alpha = -0{,}000001514, \quad \beta = 0{,}0000000057,$$

senkrecht auf die Hauptaxe:

$$\alpha = 0{,}000000838, \quad \beta = 0{,}0000000067,$$

für die cubische Ausdehnung:

$$\alpha = 0{,}000000162, \quad \beta = 0{,}0000000191.$$

Da der Beryll also (wie der Kalkspath) nach zwei zu einander senkrechten Richtungen einerseits sich zusammenzieht, andererseits sich ausdehnt, wenn die Temperatur steigt, so muss es eine Richtung in demselben geben, nach welcher sich die Länge nicht ändert. Soleil hat deshalb vorgeschlagen, einen mit der Temperatur unveränderlichen Maassstab aus Beryll anzufertigen.

Ausführlicheres über diesen Gegenstand in Winkelmann's Handbuch der Physik, Bd. II [2], S. 79.

Absolute und scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeiten. 18 Bei den Flüssigkeiten kann von einem linearen Ausdehnungscoëfficienten nicht die Rede sein. Erwärmt man eine Flüssigkeitssäule in einem Gefässe, so verlängert sich dieselbe nicht bloss in Folge der nach der Länge wirksamen Ausdehnung, sondern es kommt auch die Entfernung der kleinsten Theile quer auf die Längsrichtung wegen ihrer leichten Verschiebbarkeit als Verlängerung zum Vorschein. Die an einer Flüssigkeit vorkommende Ausdehnung ist daher identisch mit der cubischen Ausdehnung der festen Körper.

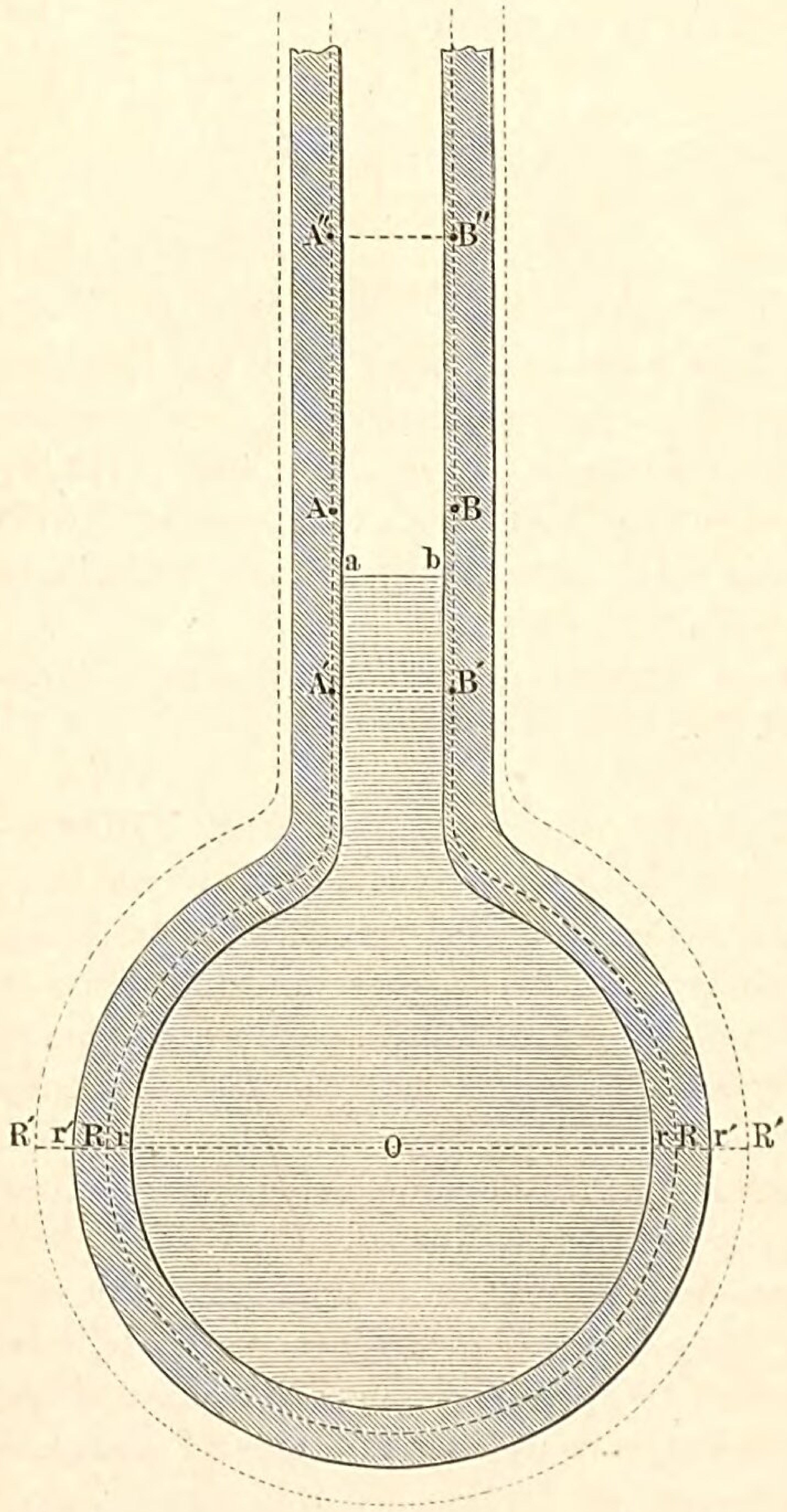
In Folge der gleichzeitigen Ausdehnung der Gefässe gestaltet sich jedoch der Sachverhalt etwas complicirter. Fig. 42 (a. f. S.) stelle im Durchschnitt ein gläsernes Gefäss beispielsweise in Form einer Kugel mit angesetzter cylindrischer Röhre vor, welches mit einer Flüssigkeit gefüllt ist. Bei 0° habe das Gefäss die Grösse der schattirten Zeichnung. Die Kugel hat dann den inneren Halbmesser *or*, den äusseren Halbmesser *or'*, die Röhre den Durchmesser *ab*. Die Flüssigkeit reiche bis zu einer auf die Röhre aufgetragenen Marke bei *ab*.

Nun stellen wir uns vor, wir hätten das Gefäss auf eine höhere Temperatur *t* gebracht, wodurch es sich ausgedehnt hat, während die Flüssigkeit vor der Hand noch bei 0° geblieben sei und ihr Volumen nicht geändert habe. Bei der Ausdehnung des Gefässes wachsen dessen sämmtliche Dimensionen im selben Verhältnisse. Die gestrichelte Zeichnung stelle die Form und Lage des ausgedehnten Gefässes (in übertriebenem Maasse) vor, wobei wir den Mittelpunkt der Kugel un-

[1]) Pogg. Ann., Bd. 123, 126, 128, 135.

verrückt annehmen. Der Punkt r rückt nach R, r' nach R', die Marke ab nach AB. Die Röhre erweitert sich und verlängert den Abstand ihrer Theilstriche. Auch die Wandstärke nimmt im nämlichen Verhältnisse zu.

Fig. 42.



In den verfügbar gewordenen Raum zwischen r und R fliesst ein Theil der Flüssigkeit herab und ihr Niveau stehe nunmehr bei $A'B'$. Der Hohlraum bis zur Marke hat sich daher genau um den Raum $ABB'A'$ vergrössert.

Diese Volumzunahme, bezogen auf die Volumeinheit bei 0°, heisst nun die cubische Ausdehnung des Gefässes. Durch Reduction auf die Einheit der Temperaturerhöhung erhält man daraus den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Gefässes, den wir in der Folge mit γ bezeichnen wollen.

Nun denken wir uns aber auch die Flüssigkeit erwärmt. Da ihre Ausdehnung in der Regel grösser ist, als die des Gefässes, so füllt sie nicht allein den frei gewordenen Raum bis AB, sondern noch darüber aus und reicht beispielsweise bis $A''B''$.

Man heisst nun die ganze Volumvermehrung derselben, von $A'B'$ bis $A''B''$ bezogen auf die Volumeinheit bei 0°, die absolute Ausdehnung der Flüssigkeit, dagegen das Volum zwischen AB und $A''B''$, abgelesen an der Volumtheilung des Gefässes, die scheinbare Ausdehnung derselben. Dividiren wir diese beiden Ausdehnungen durch die Temperaturerhöhung, so erhalten wir den absoluten Ausdehnungscoëfficienten α und den scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten σ der Flüssigkeit.

Fassen wir diese Definitionen in mathematische Form:

Es sei das gemeinschaftliche Anfangsvolum bei 0^0 des Gefässes und der Flüssigkeit bis zur Marke $= V_0$.

Beim Erwärmen auf t^0 werde das Volum des Gefässes $= V_t = V_0\,(1 + \gamma t)$,

beim Erwärmen auf t^0 werde das Volum der Flüssigkeit $= V'_t = V_0\,(1 + \alpha t)$,

dann ist die Volumvermehrung des Gefässes $= V_t - V_0 = V_0 \gamma t$,

dann ist die Volumvermehrung der Flüssigkeit $= V'_t - V_0 = V_0\, \alpha t$,

dann ist die Ausdehnung des Gefässes . . $= \dfrac{V_t - V_0}{V_0} = \gamma t$,

dann ist die Ausdehnung der Flüssigkeit . $= \dfrac{V'_t - V_0}{V_0} = \alpha t$,

dann ist der (mittlere) cubische Ausdehnungscoëfficient des Gefässes . . . $= \dfrac{V_t - V_0}{V_0\,.\,t} = \gamma$,

derselbe Ausdehnungscoëfficient der Flüssigkeit $= \dfrac{V'_t - V_0}{V_0\,.\,t} = \alpha$.

Zur scheinbaren Ausdehnung, deren Begriff nicht missverstanden werden darf, gelangen wir auf folgende Weise. Messen wir eine Flüssigkeit in einem graduirten Gefässe, dessen Volumtheilung richtig ist, so erhalten wir das wirkliche Volum derselben. Ist aber die Graduirung in Folge Ausdehnung des Gefässes der absoluten Grösse nach unrichtig geworden, so ist das abgelesene Resultat das scheinbare Volum. Nun wird stets, wenn wir eine Grösse messen, das Messresultat in demselben Verhältnisse kleiner ausfallen, in welchem das angewandte Maass grösser genommen wird. Durch die Ausdehnung auf t^0 wird nun ein Messgefäss $(1 + \gamma t)$ mal so gross, als es bei 0^0 war. Das bei t^0 abgelesene scheinbare Volum der Flüssigkeit ist demnach $(1 + \gamma t)$ mal so klein als das wirkliche Volum bei t^0. Wir haben demnach folgende Definitionen:

Gemeinschaftliches Anfangsvolum bei 0^0 von Gefäss und Flüssigkeit $= V_0$.

Absolutes Volum der Flüssigkeit bei t^0 . . $= V'_t = V_0\,(1 + \alpha t)$.

Dasselbe, gemessen in dem Gefässe, dessen vergrössertes Volum $= V_t = V_0\,(1 + \gamma t)$,

zeigt ein scheinbares Volum von der Grösse $= \dfrac{V_0\,(1 + \alpha t)}{1 + \gamma t}$

oder (angenähert) $= V_0\,(1 + \alpha t - \gamma t)$.

Die scheinbare Vermehrung des Flüssigkeitsvolums bei t^0 gegenüber ihrem Volum bei 0^0 beträgt also $= \frac{V_0 (1 + \alpha t)}{1 + \gamma t} - V_0$

oder (angenähert) $= V_0 (\alpha - \gamma) t.$

Diese scheinbare Vermehrung reducirt auf ein Anfangsvolum bei $0^0 = 1$ giebt die scheinbare Ausdehnung $= \frac{1 + \alpha t}{1 + \gamma t} - 1$

$$= \frac{(\alpha - \gamma) t}{1 + \gamma t}$$

oder (angenähert) $= (\alpha - \gamma) t.$

Diese scheinbare Ausdehnung reducirt auf die Einheit der Temperaturerhöhung giebt den scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten $\sigma = \frac{\alpha - \gamma}{1 + \gamma t}$

oder (angenähert) $= \alpha - \gamma.$

Wir machen dabei auf Folgendes aufmerksam:

Die scheinbare Ausdehnung ist nach unserer Definition die scheinbare Vermehrung des Flüssigkeitsvolums bezogen auf die Volumeinheit bei 0^0.

Mit dieser Definition der scheinbaren Ausdehnung ganz identisch ist eine etwas anders lautende, welche wir erhalten, wenn wir in Betracht ziehen, dass

$$\frac{1 + \alpha t}{1 + \gamma t} - 1 = \frac{V_0 (1 + \alpha t) - V_0 (1 + \gamma t)}{V_0 (1 + \gamma t)} = \frac{V'_t - V_t}{V_t}$$

ist.

In Worte übertragen heisst dies: die scheinbare Ausdehnung bei t^0 ist der Ueberschuss des absoluten Volums der Flüssigkeit bei t^0 über dem Volum des Gefässes bei t^0 dividirt durch dieses Volum des Gefässes bei t^0.

Diese beiden Definitionen sind, wie gesagt, identisch, man darf sich nur nicht dadurch beirren lassen, dass bei der letzteren auf das Volum bei t^0, bei der ersteren auf das Volum bei 0^0 bezogen wird.

Für den scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten erhielten wir den genauen Ausdruck $\frac{\alpha - \gamma}{1 + \gamma t}$, wofür wir $\alpha - \gamma$ als Näherungsausdruck setzten. Die Berechtigung hierzu folgt aus der Ueberlegung, dass γt gegen 1 sehr klein ist.

Beispielsweise ist für Quecksilber $\alpha = 0{,}00018$,
für Glas $\gamma = 0{,}00003$.

Setzen wir $t = 100$, so ist

$$\alpha - \gamma = 0{,}00018 - 0{,}00003 = 0{,}00015$$

$$\frac{\alpha - \gamma}{1 + \gamma t} = \frac{0{,}00015}{1{,}003} = 0{,}00014955,$$

was von Obigem nur um 0,00000045 differirt.

Wir können also mit einer für die Praxis ganz genügenden Annäherung setzen:

$$\sigma = \alpha - \gamma \qquad \text{1)}$$

Der scheinbare Ausdehnungscoëfficient σ einer Flüssigkeit ist gleich ihrem absoluten α weniger dem cubischen des Gefässes γ.

Ebenso ist dann auch die scheinbare Volumzunahme gleich der wirklichen weniger der des Gefässes. In Fig. 42 wird dies erläutert durch den Zusammenhang:

$$\text{Volum } A\,B\,B''\,A'' = \text{Volum } A'\,B'\,B''\,A'' - \text{Volum } A\,B\,B'\,A'.$$

Letztere Gleichung ist strenge richtig, falls das Volum $ABB''A''$ richtig gemessen wird. Wird dasselbe jedoch, wie gewöhnlich, an der Volumtheilung des Gefässes abgelesen, so muss es erst noch mit $1 + \gamma t$ multiplicirt werden, um das wahre Volum $A\,B\,B''\,A''$ zu geben.

Unser in Fig. 42 vorgestelltes Experiment, das Gefäss allein ohne die Flüssigkeit zu erwärmen, lässt sich zwar nicht genau, aber doch annähernd so weit zur Ausführung bringen, dass daran qualitativ der Sachverhalt demonstrirt werden kann. Man nehme zu diesem Zwecke ein Thermometer mit möglichst grosser Kugel und tauche dasselbe, während man die Kuppe scharf im Auge behält, rasch in heisses Wasser (oft genügt schon rasche Erwärmung mit der Hand). Man bemerkt dann, wie im ersten Moment, wo die Erwärmung nur das Gefäss, aber noch nicht die Flüssigkeit ergriffen hat, die Kuppe um einige Theilstriche sinkt, bevor sie dann steigt. Umgekehrt steigt die Kuppe im ersten Moment, bevor sie sinkt, wenn man das Gefäss rasch abkühlt.

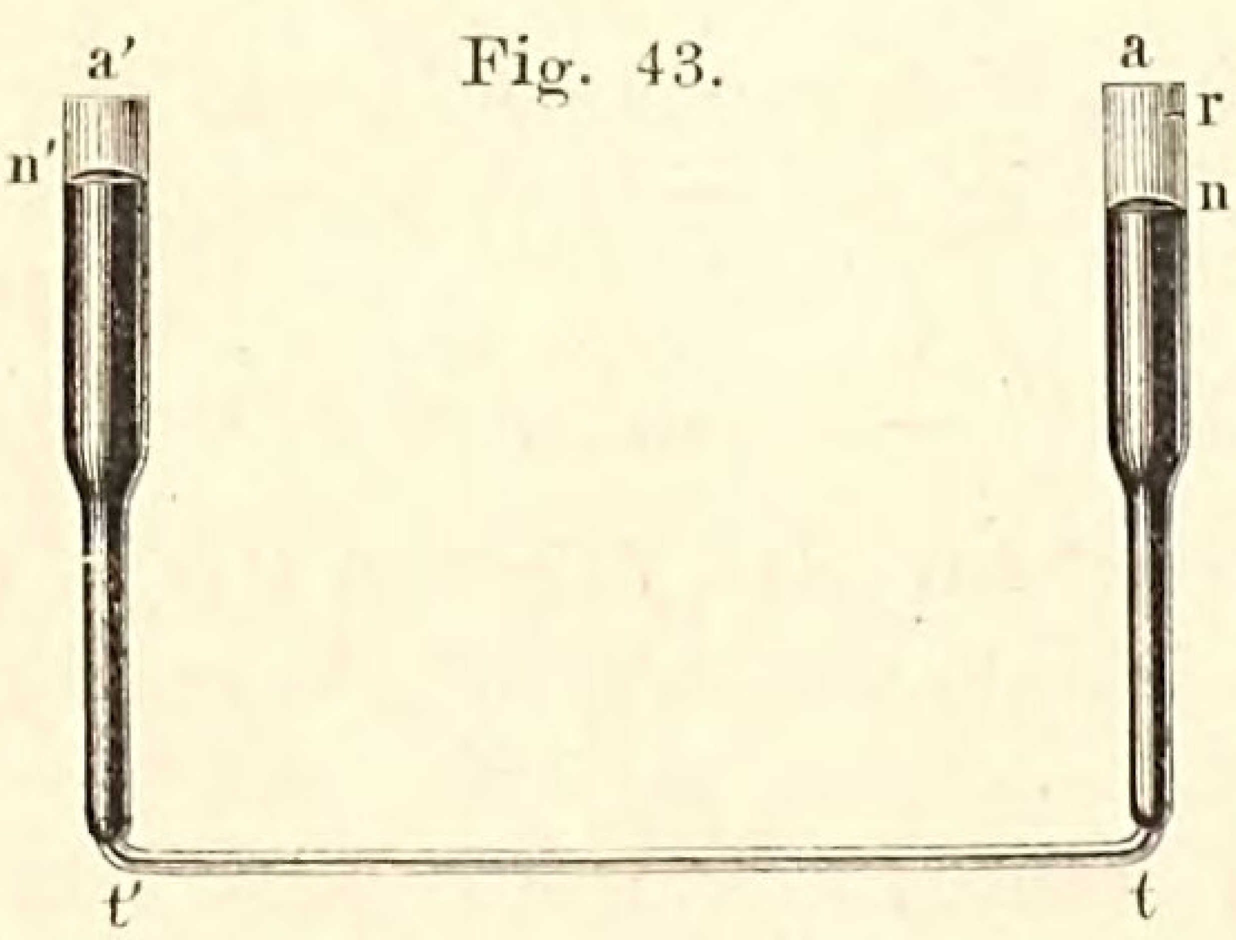
Die Gleichung 1) kann uns nun dazu dienen, um, falls der Coëfficient der scheinbaren Ausdehnung σ durch Beobachtung ermittelt ist, aus dem Ausdehnungscoëfficienten γ des Gefässes den absoluten Coëfficienten α einer Flüssigkeit zu berechnen. Der Ausdehnungscoëfficient γ des Gefässes lässt sich nun allerdings aus dem linearen Ausdehnungscoëfficienten des Gefässmateriales, z. B. des Glases, durch Multiplication mit 3 berechnen, allein man verfährt viel genauer auf die Weise, dass man mit Zugrundelegung eines bereits bekannten absoluten Ausdehnungscoëfficienten einer Flüssigkeit und des beobachteten scheinbaren den des Gefässes ausmittelt, in welches man dann die zu untersuchende Flüssigkeit einfüllt, um ihren unbekannten Ausdehnungscoëfficienten zu messen. Es muss also jedenfalls für eine Flüssigkeit, als welche

man das Quecksilber wählte, der absolute Ausdehnungscoëfficient nach einer directen Methode gemessen werden, welche frei ist vom Einfluss der Ausdehnung des Gefässes.

19 **Absolute Ausdehnung des Quecksilbers.** Dulong und Petit[1]) haben zuerst die absolute Ausdehnung des Quecksilbers direct mittelst eines Apparates bestimmt, welcher auf dem hydrostatischen Principe beruht, dass die Höhen von Flüssigkeitssäulen, welche sich das Gleichgewicht halten, im umgekehrten Verhältniss ihrer specifischen Gewichte stehen.

Wenn zwei verticale Glasröhren at und $a't'$, Fig. 43, unten durch eine horizontale Röhre tt' verbunden und mit Quecksilber gefüllt sind, so werden die Gipfel der Quecksilbersäulen in beiden Röhren gleich hoch stehen, wenn sie von gleicher Temperatur sind. Wird aber das Quecksilber in der einen Röhre auf 0^0 erkaltet, in der anderen auf eine beliebige Temperatur t erwärmt, so wird der Gipfel der Quecksilbersäule in der letzteren höher stehen als in der ersteren. Aus dem Höhenverhältniss der beiden Quecksilbersäulen ergiebt sich, in welchem Verhältniss das specifische Gewicht des auf 0^0 erkalteten Quecksilbers zu dem auf t^0 erwärmten steht, woraus sich dann ohne Weiteres das Ausdehnungsverhältniss ergiebt.

Fig. 43.



Man sieht leicht ein, dass dabei die Ausdehnung der communicirenden Gefässe keinerlei Einfluss nehmen kann und gerade darauf beruht der besondere Werth dieser Methode.

Fig. 44 stellt nun den Apparat dar, mit Hülfe dessen man nach diesem Princip die absolute Ausdehnung des Quecksilbers bestimmt hat. Die beiden verticalen Glasröhren sind zunächst durch eiserne Stangen festgehalten und dann mit einem Cylinder von Blech umgeben. Der eine wird mit kleinen Eisstücken oder Schnee, der andere mit Oel gefüllt, welches mittelst eines Ofens erwärmt wird.

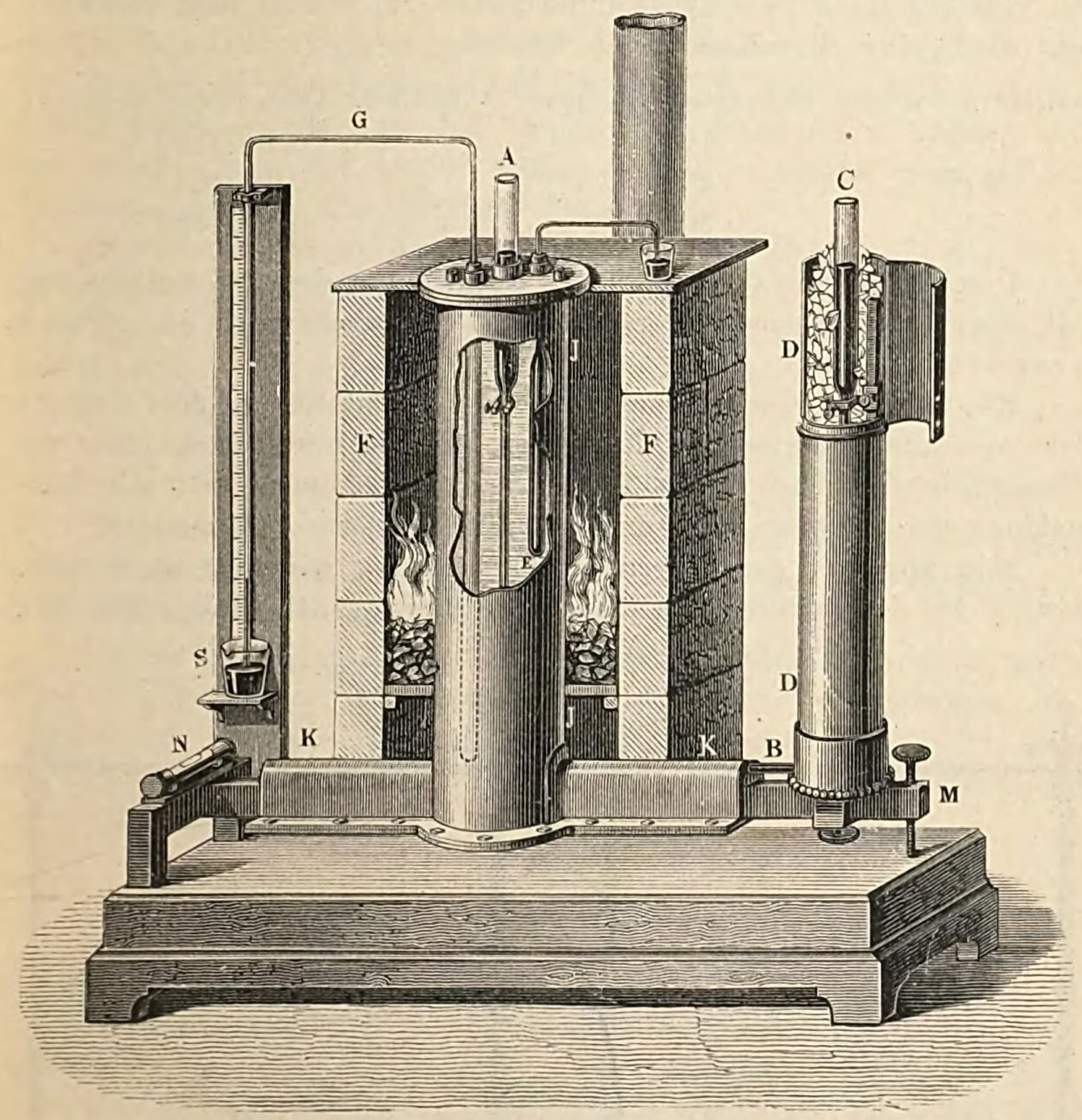
Die Höhen der Quecksilbersäulen wurden mittelst des Kathetometers (Bd. I, S. 51), welches bei dieser Gelegenheit erfunden wurde, gemessen.

Die Temperatur des Quecksilbers in derjenigen Röhre, welche mit schmelzendem Eise umgeben ist, ist 0^0. Die Temperatur der anderen Quecksilbersäule kann durch Wasserdampf auf die Siedetemperatur gebracht werden, und es ist mithin möglich, den absoluten Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers zwischen 0 und 100 zu bestimmen, welcher von Dulong und Petit zu 0,018018 gefunden wurde.

[1]) Ann. de chim. et de phys. T. VII.

Sobald es sich aber darum handelt, die Ausdehnungen für dazwischenliegende, oder über 100^0 hinausgehende Temperaturen zu

Fig. 44.



messen, benöthigt man ein Thermometer. Das gewöhnliche Quecksilberthermometer kann man aber dazu nicht gebrauchen, denn das hiesse nichts Anderes, als die absolute Ausdehnung des Quecksilbers mit der scheinbaren Ausdehnung desselben im Glase des Thermometers vergleichen. Man würde daraus keinen Aufschluss über die Abhängigkeit der absoluten Ausdehnung von der Temperatur, sondern eigentlich nur einen Vergleich zwischen der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers und derjenigen des Glases erhalten. Da aber die Ausdehnung des Glases von einer Sorte zur anderen wechselt, so ist die aus den Angaben des Quecksilberthermometers abgeleitete Temperatur eine viel unsicherer bestimmbare Grösse, als die absolute Ausdehnung des Quecksilbers, und es ist daher nicht zulässig, diese nach jener zu messen. Dulong und Petit benutzten daher ein Luftthermometer

G S, Fig. 44, das wir später beschreiben und von dem wir nachweisen werden, dass es ein verlässliches Instrument zur Messung der Temperaturen sei. Ausserdem beobachteten Dulong und Petit gleichzeitig ein sogenanntes Gewichtsthermometer *E*, wovon bald die Rede sein wird. Ihre Resultate waren folgende:

Luftthermometer	Gewichtsthermometer	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient
100^0	100^0	0,0001802
200^0	$202{,}95^0$	0,0001843
300^0	$307{,}62^0$	0,0001887

Damit war constatirt, dass die Ausdehnung des Quecksilbers der mit dem Luftthermometer gemessenen Temperatur nicht genau proportional ist.

Régnault, dieser unermüdliche Experimentator auf dem Gebiete der messenden Wärmelehre hat diese Untersuchung nach einer im Wesentlichen gleichen Methode wieder aufgenommen und mit Vermeidung der früheren Fehlerquellen aufs Genaueste durchgeführt.

Sein Apparat, dessen genaue Beschreibung wir hier übergehen, bestand bei den ersteren Versuchsreihen aus folgenden Theilen (Fig. 45).

Fig. 45.

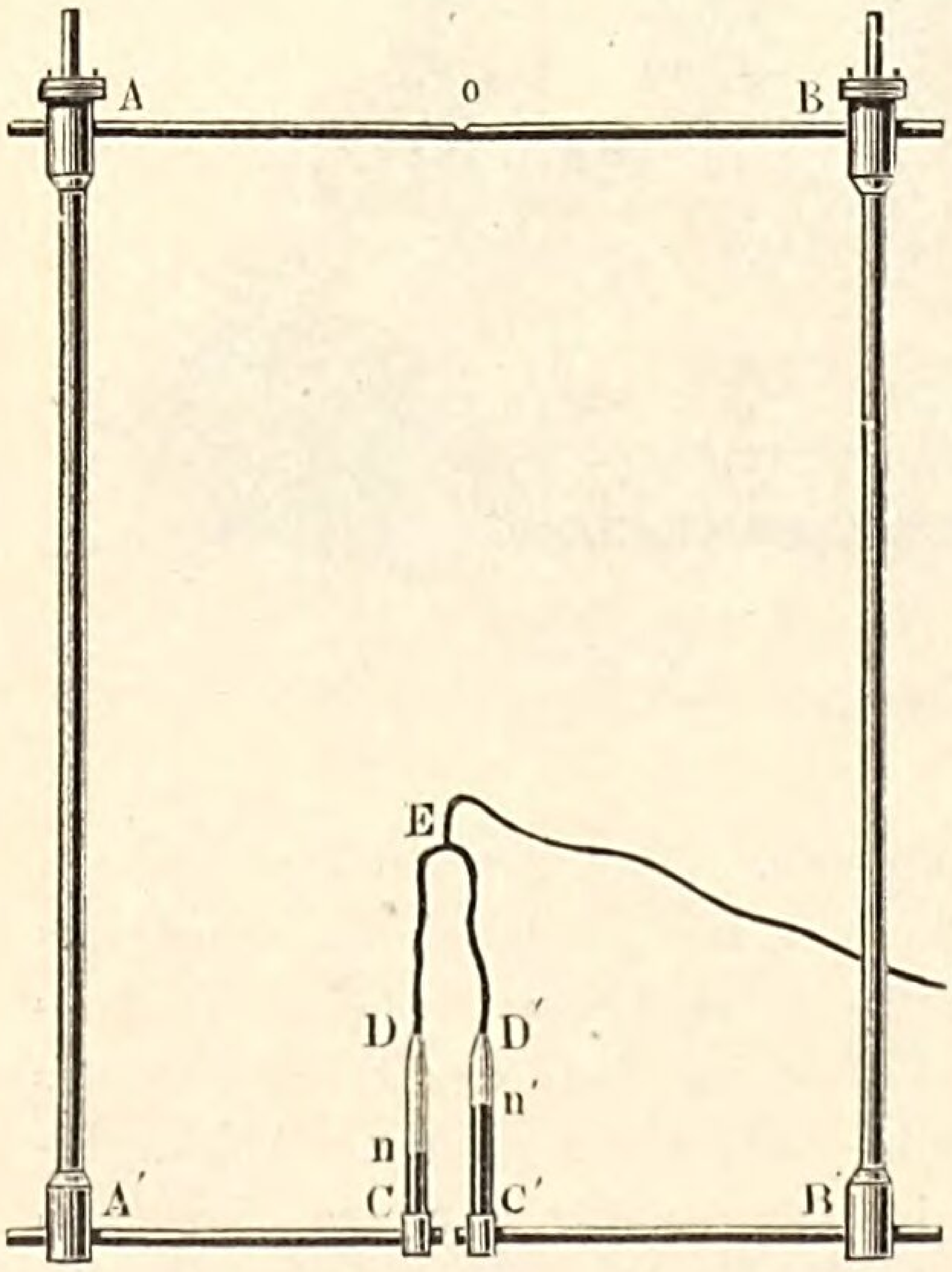
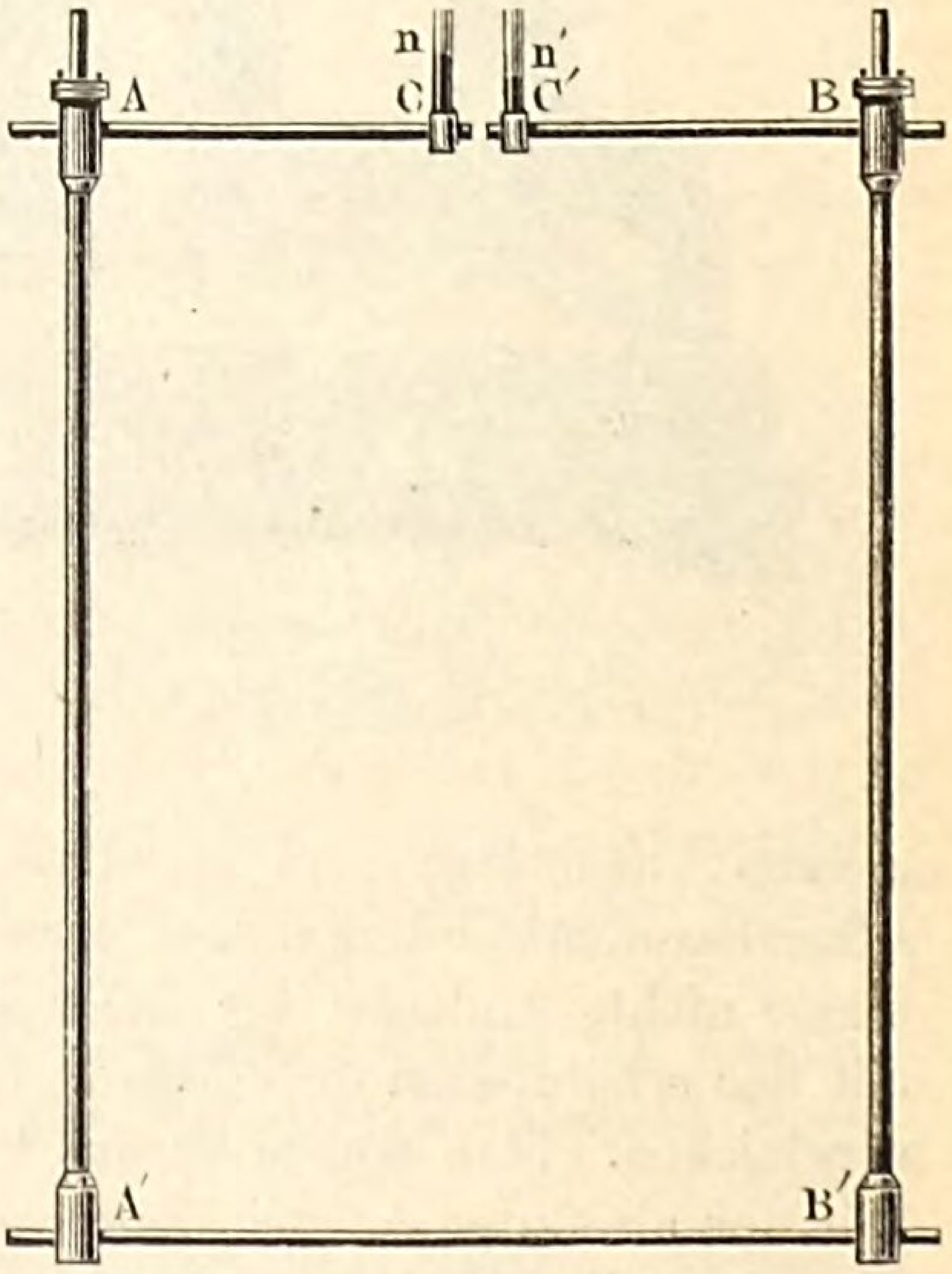


Fig. 46.



C A′ A B B′ C′ ist ein System communicirender eiserner Röhren, welche bei *C* und *C′* mit den verticalen Glasröhren *CD* und *C′D′* in Verbindung stehen. Letztere sind oben durch ein Metallröhrensystem unter sich und bei *R* mit einem Recipienten in Verbindung, welcher selbst

1) Mem. de l'Acad., T. XXI, 1847.

wieder mit einer Compressionspumpe in Communication steht. Bei O ist eine kleine Oeffnung. AA' steht in einem heissen Bade, BB' in einem kalten.

Wenn der Versuch im Gange ist, so drückt die comprimirte Luft auf die Quecksilberkuppen in n und n'. Diese Drucke zusammen mit den Drucken der Quecksilbersäulen Cn und $C'n'$ halten auf der linken Seite der heissen Säule in AA' sammt dem Atmosphärendrucke, auf der rechten Seite der kalten Säule in BB' ebenfalls sammt dem Atmosphärendrucke das Gleichgewicht.

Bezeichnen wir die Höhen der Säulen AA', Cn, $C'n'$, BB' mit H, h, h', H', die Temperaturen in AA' mit T, in Cn und $C'n'$ mit τ, in BB' mit t, die mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers von 0 bis T, t und τ mit α, α', α'', so gilt die Gleichung:

$$\frac{H}{1+\alpha T} - \frac{h}{1+\alpha''\tau} = \frac{H'}{1+\alpha' t} - \frac{h'}{1+\alpha''\tau}.$$

Da $\alpha''\tau$ und $\alpha' t$ nur kleine Correctionsgrössen sind, so kann man für α'' und α' angenäherte Werthe nehmen und aus den übrigen gemessenen Grössen α berechnen.

Bei einer zweiten Reihe von Versuchen wurde der Apparat nach Fig. 46 angeordnet. Er unterscheidet sich dann noch weniger von demjenigen, welchen Dulong und Petit anwandten, vermeidet aber ebenfalls die Fehlerquellen des letzteren. Bei gleicher Bezeichnung wie früher gilt diesmal:

$$\frac{H}{1+\alpha T} + \frac{h}{1+\alpha''\tau} = \frac{H'}{1+\alpha' t} + \frac{h'}{1+\alpha''\tau},$$

woraus sich in ähnlicher Weise α berechnen lässt. Zur Temperaturmessung diente ein später zu beschreibendes, verbessertes Luftthermometer.

Aus den zahlreichen auf diese Weise erhaltenen bis gegen 300° reichenden Versuchen hat Régnault für den mittleren Ausdehnungscoëfficienten von 0 bis T die Gleichung:

$$\alpha = 0{,}00017905 + 0{,}0000000252\ T$$

abgeleitet.

Die Wichtigkeit der genauen Kenntniss der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers hat mehrere Physiker veranlasst, aus Régnault's classischen Messungen nachträglich noch genauere Formeln zu berechnen, indem sie dabei von der Methode der kleinsten Quadrate Gebrauch machten, zum Theil noch einige Correctionen anbrachten.

Bosscha[1]) berechnete die Gleichung für das Volum bei T^0

$$V_T = V_0 \,.\, e^{0{,}00018077\,T},$$

[1]) Bosscha, Pogg. Ann., Ergänz.-Bd. 5, S. 276, 1871.

wofür nach Wüllner richtiger

$$V_T = V_0 \cdot e^{0,00018092\ T}$$

zu setzen ist.

Recknagel[1]) berechnete die Gleichung:

$$\alpha = 0,00018018 + 0,0000000094\ T + 0,00000000005\ T^2.$$

Wüllner's[2]) Gleichung lautet:

$$\alpha = 0,000181163 + 0,000000011554\ T + 0,000000000021187\ T^2.$$

Levy[3]) berechnete:

$$\alpha = 0,00018129 + 0,0000000032408\ T + 0,000000000045923\ T^2.$$

Broch[4]) endlich berechnete die Formel·

$$\alpha = 0,000181792 + 0,000000000175\ T + 0,000000000035116\ T^2.$$

Absolute Ausdehnung des Quecksilbers (nach Régnault's Messungen von A. Wüllner berechnet).

Temperatur nach dem Luftthermometer T	Ausdehnung der Volumeinheit von 0^0 bis T^0	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient von 0^0 bis T^0	Wahrer Ausdehnungscoëfficient bei T^0	Temperatur berechnet aus der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers $= T'$	Differenz $T - T$
0^0	0,000000	0,00000000	0,00018116	0^0	0
20^0	0,003628	0,00018140	0,00018165	19,876	+ 0,124
40^0	0,007266	0,00018166	0,00018219	39,809	+ 0,191
60^0	0,010916	0,00018194	0,00018279	59,805	+ 0,195
80^0	0,014581	0,00018226	0,00018353	79,883	+ 0,117
100^0	0,018253	0,00018253	0,00018411	100	0
140^0	0,025648	0,00018320	0,00018565	140,514	— 0,514
180^0	0,033108	0,00018393	0,00018738	181,383	— 1,383
200^0	0,036864	0,00018432	0,00018832	201,961	— 1,961
240^0	0,044440	0,00018517	0,00019039	243,467	— 3,467
280^0	0,052098	0,00018606	0,00019262	285,421	— 5,421
300^0	0,055961	0,00018653	0,00019381	306,583	— 6,583

[1]) Recknagel, Pogg. Ann., Bd. 123.

[2]) Wüllner, Pogg. Ann., Bd. 153, S. 440, 1874.

[3]) Levy, Inauguraldissertation, Halle 1881.

[4]) Broch, Travaux et Mémoires du bureau international des poids et mesures II, 1883.

Um die von Broch berechneten Werthe mit denen Wüllner's zu vergleichen, geben wir nachfolgende Tabelle:

Temperatur	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient	
	nach Wüllner	nach Broch
0°	0	0
10°	0,00018131	0,00018180
20°	0,00018140	0,00018181
40°	0,00018166	0,00018186
60°	0,00018194	0,00018193
80°	0,00018226	0,00018203
100°	0,00018253	0,00018216
200°	0,00018432	0,00018323
300°	0,00018653	0,00018500

Scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers; cubische Ausdehnung der Gefässe. 20 Da nach der §. 18 abgeleiteten Gleichung 1)

$$\sigma = \alpha - \gamma,$$

also die scheinbare Ausdehnung gleich der absoluten Ausdehnung der Flüssigkeit weniger der cubischen Ausdehnung des Gefässes ist, so reducirt sich, nachdem die absolute Ausdehnung des Quecksilbers bereits bekannt ist, die Frage nach seiner scheinbaren Ausdehnung auf die Frage nach der cubischen Ausdehnung der Glasgefässe. Wie sehr nun aber letztere von Glassorte zu Glassorte, ja sogar beim nämlichen Glase von einem Gefässe zum anderen differiren kann, ergiebt sich aus den nachstehenden, von Régnault bestimmten mittleren cubischen Ausdehnungscoëfficienten per Grad zwischen 0 und 100°:

Weisses Glas als Röhre	0,000026478
Dasselbe als Kugel von 46 mm Durchmesser . .	0,000025920
„ „ „ „ 33 mm „ . .	0,000025038
Grünes Glas als Röhre	0,000022989
Dasselbe als Kugel von 36 mm Durchmesser . .	0,000021318
Schwedisches Glas als Röhre	0,000023628
Dasselbe als Kugel von 34 mm Durchmesser . .	0,000024408
„ „ „ „ 32 mm „ . .	0,000024108
Schwer schmelzbares französisches Glas als Röhre	0,000021420
Dasselbe als Kugel von 32 mm Durchmesser . .	0,000022419
Krystallglas als Röhre	0,000021018
Dasselbe als Kugel von 39 mm Durchmesser . .	0,000023098

Stark bleihaltiges Glas zeigte die geringsten Ausdehnungen (0,0000214 bis 0,0000227). Ordinäres Natronglas etwas stärkere (0,0000262 bis 0,0000276). Schwer schmelzbares Kaliglas 0,0000249.

Jolly fand für weiches Thüringer Glas Ausdehnungscoëfficienten bis über 0,00003.

Régnault hat die untersuchten Gläser auch chemisch analysirt. Genauer noch wurde der Einfluss der Zusammensetzung auf die Ausdehnung von Schott[1]) studirt. Er fand, dass sich der Ausdehnungscoëfficient einer Glassorte ziemlich genau aus den Mengenverhältnissen der Bestandtheile und aus den Constanten derselben berechnen lasse.

Sind a_1, a_2, a_3 . . . die Gewichtsmengen der Bestandtheile in Procenten, so berechnet sich der cubische Ausdehnungscoëfficient nach der Formel:

$$\gamma = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \cdots$$

dabei haben die Constanten x_1, x_2 . . . die folgenden Werthe:

Na_2O . .	$x =$ 0,00000100	Li_2O . .	$x =$ 0,00000020
K_2O . . .	0,00000085	PbO_5 . .	0,00000020
CaO . . .	0,00000050	ZnO . .	0,00000018
Al_2O_3 . .	0,00000050	SiO_2 . .	0,00000008
BaO . .	0,00000030	B_2O_3 . .	0,00000001
PbO . .	0,00000030	MgO . .	0,00000001
As_2O_3 . .	0,00000020		

Ein Glas, welches z. B. aus 41 Proc. B_2O_3 und 59 Proc. ZnO besteht, hat einen berechneten cubischen Ausdehnungscoëfficienten

$$\alpha \text{ berechnet} = 0{,}00000001 \,.\, 41 + 0{,}00000018 \,.\, 59 = 0{,}00001103,$$

welcher mit dem beobachteten Werthe

$$(\alpha \text{ beobachtet} = 0{,}0000110)$$

übereinstimmt. Allerdings ist diese Uebereinstimmung nicht immer eine gleich gute und ist überdies der Ausdehnungscoëfficient von der Art der Bearbeitung des Glases beeinflusst. Mit wenigen Ausnahmen liegen die Werthe desselben zwischen 0,00002 und 0,00003.

Der scheinbare Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers im Glase liegt daher meistens zwischen 0,0001625 und 0,0001525.

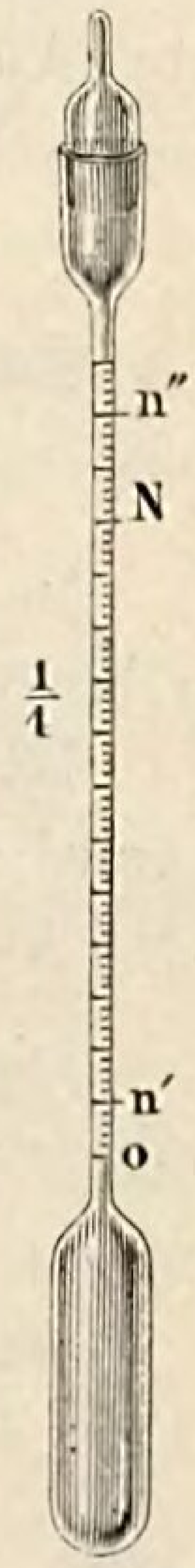
Daraus geht hervor, dass man von einem bestimmten scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers im Allgemeinen gar nicht sprechen kann, sondern nur mit Beziehung auf ein specielles Gefässmaterial.

Aus den Werthen der obigen Tabelle müssen wir aber auch den Schluss ziehen, dass es nicht ohne Ungenauigkeit angeht, aus dem linearen Ausdehnungscoëfficienten einer Glasröhre auf den cubischen eines daraus hergestellten Gefässes zu schliessen, dass mithin, wenn

[1]) Winkelmann's Handbuch, Bd. II [2], S. 63.

man genaue Werthe des letzteren erzielen will, kein anderer Weg bleibt, als das Gefäss mit Quecksilber zu füllen, dessen scheinbare Ausdehnung zu beobachten und aus dieser und der bekannten absoluten Ausdehnung des Quecksilbers die des Gefässes zu berechnen.

Fig. 47.



Diese Operation lässt sich nach zweierlei Methoden ausführen: einmal durch Messung des Volumzuwachses in der graduirten Röhre eines Dilatometers, zweitens durch Wägung des ausfliessenden Quecksilbers in einem sogenannten Gewichtsthermometer.

Erste Methode: Das Dilatometer hat nach Régnault die beistehend gezeichnete Form (Fig. 47), eines Gefässes mit angesetzter Röhre, welche wohl kalibrirt und mit einer Volumtheilung versehen ist. Der angeschmolzene Trichter mit eingeschliffenem Glasstöpsel nimmt austretende Flüssigkeit auf und verhindert ihre Verdampfung während der Wägungen.

Die auszuführenden Operationen sind folgende:

Man wägt den leeren Apparat (Gewicht P).

Man füllt ihn mit Quecksilber so weit, dass dasselbe, nachdem es auf 0^0 abgekühlt worden, bis zum Theilstriche n'' nahe am oberen Ende der Theilung reicht und wägt wieder (Gewicht P'').

Man lässt etwas Quecksilber durch Erwärmen austreten, so dass es nachher auf 0^0 abgekühlt bis zum Theilstrich n' nahe dem unteren Ende reicht. Man wägt wiederum (Gewicht P').

Es ist dann offenbar $\frac{P''-P'}{s}$ = dem Volumen zwischen n' und n'' bei 0^0 (s ist das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0^0 $= 13{,}596$), also das Volum zwischen zwei benachbarten Theilstrichen $v_0 = \frac{P''-P'}{s\,(n''-n')}$. Aehnlich findet man das Volum des Gefässes bis zum Theilstriche $n' = \frac{P'-P}{s}$, also das Volum des Gefässes bis zum Theilstriche 0: $V_0 = \frac{P'-P}{s} - n'\,v_0$. Noch zweckmässiger ermittelt man v_0 vor dem Ansetzen der Röhre, indem man direct einen Quecksilberfaden von gemessener Länge abwiegt.

Man kennt also jetzt V_0 und v_0 und schreitet zur Messung der scheinbaren Ausdehnung.

Es stehe wiederum bei der Temperatur von 0^0 das Quecksilber beim Theilstriche n', bei einer Temperatur t beim Theilstriche N. Dabei werde der Apparat bis nahe an N in ein Bad oder in Dampf von der Temperatur t eingetaucht. Ist nun γ der unbekannte cubische

Ausdehnungscoëfficient des Gefässes, so ist das vom Quecksilber bei t^0 erfüllte Volum

$$= (V_0 + N v_0)\,(1 + \gamma t).$$

Andererseits wissen wir, dass, wenn α der bekannte mittlere absolute Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zwischen 0 und t ist, dessen Volum bei t^0 gegeben ist durch

$$(V_0 + n' v_0)\,(1 + \alpha t).$$

Es gilt mithin

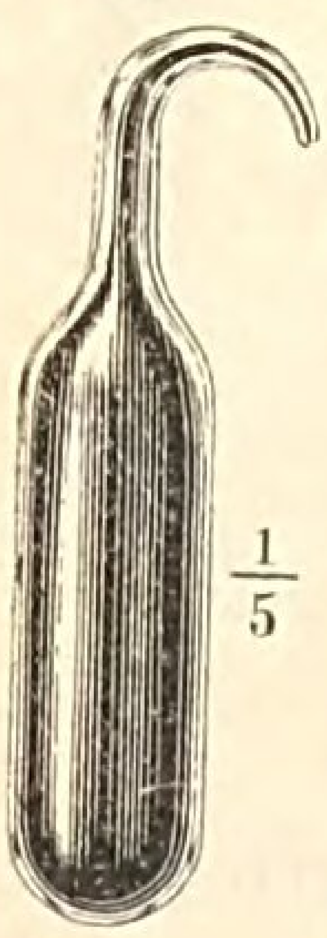
$$(V_0 + N v_0)\,(1 + \gamma t) = (V_0 + n' v_0)\,(1 + \alpha t).$$

In dieser Gleichung ist ausser γ Alles bekannt, also dieses leicht zu berechnen.

Ist die Bestimmung der Grössen V_0, v_0 und γ für ein Dilatometer einmal ausgeführt, so kann dasselbe dann zur Ermittelung des absoluten Ausdehnungscoëfficienten α anderer Flüssigkeiten benutzt werden.

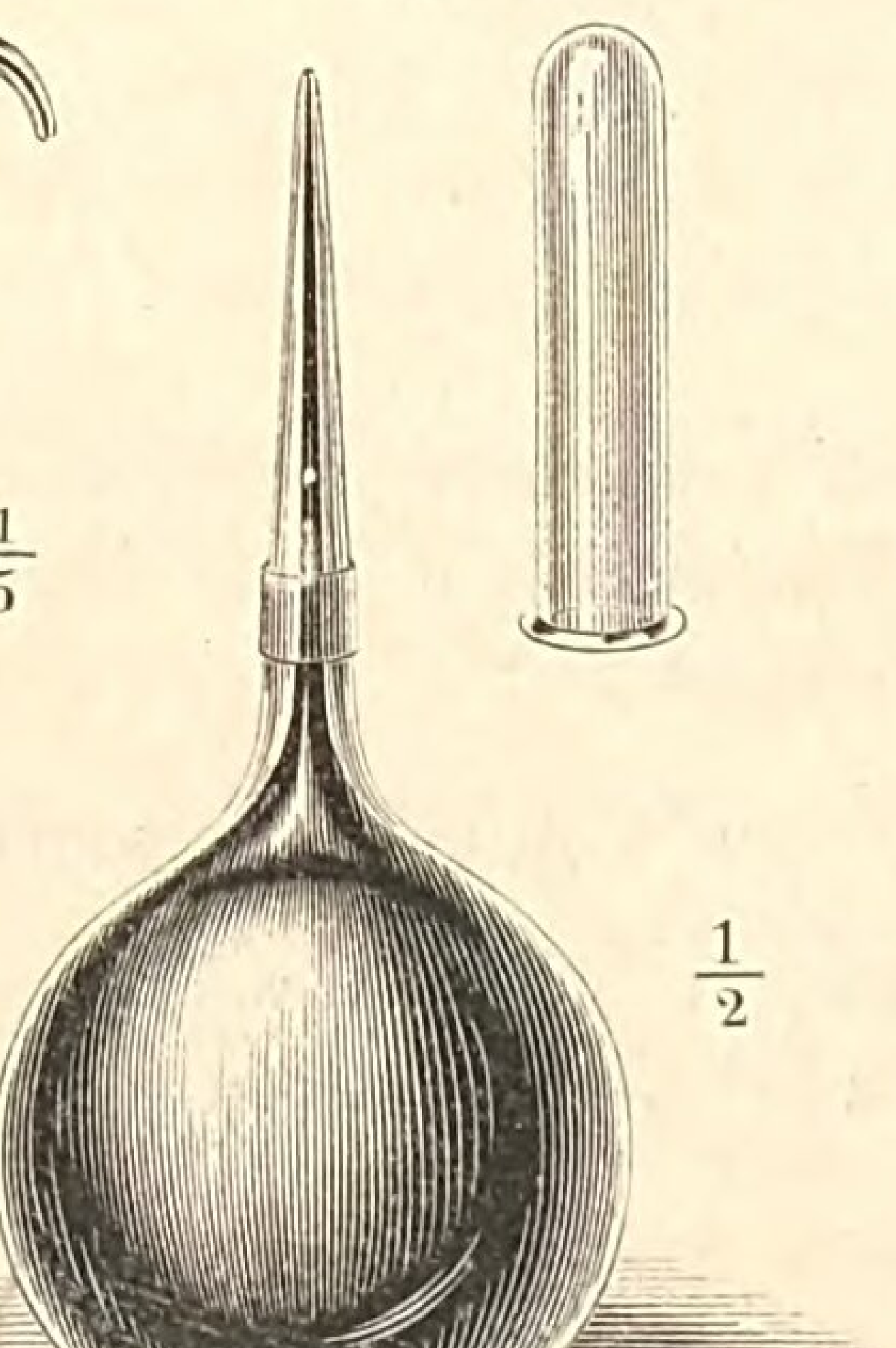
Die zweite Methode unterscheidet sich von der vorigen einfach dadurch, dass man das Quecksilber, welches über den Theilstrich n' hinaus sich ausdehnt, ausfliessen lässt und wägt. Zu diesem Zwecke giebt man dem Apparate eine der Formen Fig. 48 oder 49. Die Operationen sind folgende:

Fig 48.



$\frac{1}{5}$

Fig. 49.



$\frac{1}{2}$

Wägung des leeren Apparates (Gewicht P).

Füllung wie ein Thermometer mit ausgekochtem Quecksilber und Abkühlung auf 0^0, während man die umgebogene Mündung der Röhre in Quecksilber taucht. Bei Anwendung des Apparates Fig. 49 wird mit Kork eine Glasröhre aufgesteckt, welche Quecksilber enthält.

Zweite Wägung (Gewicht P'). Wenn während des Wägens in Folge Ansteigens der Temperatur Quecksilber ausfliesst, muss dasselbe natürlich mitgewogen werden, wozu eben die Glaskappe des Apparates (Fig. 49) dient, welche während der Wägungen aufgesetzt wird.

Nun kommt der Apparat in das Bad von t^0, worin er bleibt, bis kein Quecksilber mehr ausfliesst. Eine darauf folgende dritte Wägung des Apparates giebt das Gewicht P''.

Man findet zunächst das Volum des Apparates bei $0^0 = \frac{P' - P}{s}$, wo s das specifische Gewicht des Quecksilbers bedeutet, folglich, wenn

γ der unbekannte Ausdehnungscoëfficient des Gefässes, dessen Volum bei $t^0 = \frac{P' - P}{s}(1 + \gamma t)$. Das Gewicht des bei t^0 zurückgebliebenen Quecksilbers ist $P'' - P$, dessen Volum bei t^0 beträgt: $\frac{P'' - P}{s}(1 + \alpha t)$, mithin gilt die Gleichung:

$$(P'' - P')(1 + \alpha t) = (P' - P)(1 + \gamma t),$$

woraus sich γ leicht berechnen lässt. Ist dasselbe einmal bekannt, so kann dann nach derselben Methode der absolute Ausdehnungscoëfficient α für eine andere Flüssigkeit bestimmt werden.

Die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers als Maass der Temperatur. 21
Anknüpfend an die am Schlusse des §. 8 gemachten Bemerkungen wollen wir jetzt untersuchen, inwieweit wir berechtigt sind, das gewöhnliche Quecksilberthermometer als verlässlichen Temperaturmesser zu betrachten. Füllen wir eine Reihe von Thermometern mit verschiedenen Flüssigkeiten, z. B. Quecksilber, Wasser, Alkohol, Olivenöl, bestimmen an allen den Eispunkt und den Siedepunkt des Wassers und theilen das Intervall in 100 Theile, so stimmen diese Thermometer wohl bei 0^0 und 100^0 mit einander überein, weichen aber, wie schon De Luc beobachtet hat, im Uebrigen von einander ab. So zeigt z. B. bei derselben Temperatur, bei welcher das Quecksilberthermometer 50^0 anzeigt, das Wasserthermometer nur $25{,}6^0$, das Alkoholthermometer $43{,}9^0$, das Oelthermometer 49^0. Wenn wir vom Wasserthermometer ganz absehen, weil bei demselben zwischen 0^0 und 9^0 jedem Stande zwei verschiedene Temperaturen entsprechen, so hat auch von den übrigen Flüssigkeiten keine von vornherein ein Vorrecht, der „richtigere" Temperaturmesser zu sein als die anderen. Es ist vielmehr rein willkürlich, welche Flüssigkeit wir dazu ausersehen, durch ihre Ausdehnung die Temperatur zu messen. Dass wir dazu das Quecksilber wählten, geschah nicht, weil „sich dasselbe mit der Temperatur regelmässig ausdehnt", sondern zunächst, weil es das Glas nicht benetzt, einen niedrigen Erstarrungspunkt und hohen Siedepunkt hat. Denn dass, sobald wir die Temperatur durch die Ausdehnung des Quecksilbers zu definiren übereingekommen sind, diese Ausdehnung der Temperatur proportional vor sich gehe, ist ja selbstverständlich. Ganz ebenso würde das Oel sich vollkommen regelmässig mit steigender Temperatur ausdehnen, wenn wir die Temperatur mit dem Oelthermometer zu messen beschlossen hätten. Die Frage, welche Flüssigkeit der richtigere Temperaturmesser sei, bekommt erst dann einen Sinn, wenn wir zur Definition der Temperatur eine andere Autorität, z. B. das Verhalten der Gase (Gasthermometer) oder die später zu erwähnende Thomson'sche Scala, heranziehen. Wir werden in der That erfahren, dass das Gasthermometer aus mehreren Gründen sich

besser zur Wahl eines Temperaturmessers eignet, da es insbesondere von der ungleichen Ausdehnung der Glasgefässe viel weniger beeinflusst wird, als das Quecksilberthermometer. Wir nehmen nun an, dass mittelst eines solchen Gasthermometers die Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers und des zum Quecksilberthermometer verwendeten Glases gemessen seien und untersuchen nun die Beziehung zwischen den abgelesenen Graden und der Temperatur.

Es bedeute V_0 das Volum des Quecksilbers und des Gefässes bis zur Nullmarke bei der Temperatur 0^0 C.
" " v_0 das Volum zwischen zwei Theilstrichen bei 0^0.
" " t eine beliebige anderweitig richtig gemessene Temperatur.
" " n die bei der Temperatur t am Quecksilberthermometer abgelesene Anzahl Grade.
" " α_{100}, γ_{100} die mittleren Ausdehnungscoëfficienten von Quecksilber und Glas zwischen 0^0 und 100^0.
" " α_t, γ_t die mittleren Ausdehnungscoëfficienten von Quecksilber und Glas zwischen 0^0 und t^0.

Das wirkliche Volum des Quecksilbers, welches bei 100^0 über die Nullmarke des Thermometers emporsteigt, beträgt:

$$V_0\,(1 + 100\,\alpha_{100}) - V_0\,(1 + 100\,\gamma_{100}).$$

Dieses Volum wird gemessen mittelst des Volums zwischen zwei Theilstrichen, welches bei 100^0 beträgt:

$$v_0\,(1 + 100\,\gamma_{100}).$$

Die Anzahl der bei 100^0 von dem Quecksilber über der Nullmarke erfüllten Grade ist daher gegeben durch den Ausdruck

$$\frac{V_0\,(1 + 100\,\alpha_{100}) - V_0\,(1 + 100\,\gamma_{100})}{v_0\,(1 + 100\,\gamma_{100})} = 100\,\frac{V_0}{v_0}\,\frac{\alpha_{100} - \gamma_{100}}{1 + 100\,\gamma_{100}}.$$

Diese Anzahl ist aber = 100 zu setzen, da ja die Scala so angefertigt wurde, dass der bei 100^0 vorstehende Quecksilberfaden 100 Grade umfasst.

Zeigt nun bei einer beliebigen anderen Temperatur t das Thermometer n Grade, so muss ebenfalls gelten:

$$\frac{V_0\,(1 + t\,.\,\alpha_t) - V_0\,(1 + t\,\gamma_t)}{v_0\,(1 + t\,\gamma_t)} = t\,\frac{V_0}{v_0}\,\frac{\alpha_t - \gamma_t}{1 + t\,\gamma_t} = n.$$

Die Benutzung des Quecksilberthermometers beruht nun auf folgender Proportion:

$$n : 100 = \frac{t\,(\alpha_t - \gamma_t)}{1 + t\,\gamma_t} : \frac{100\,(\alpha_{100} - \gamma_{100})}{1 + 100\,\gamma_{100}}$$

(der Factor $\frac{V}{v}$ fällt nämlich aus), mithin ist

$$n = t \frac{\alpha_t - \gamma_t}{\alpha_{100} - \gamma_{100}} \cdot \frac{1 + 100\,\gamma_{100}}{1 + t\,\gamma_t}.$$

Der letztere Factor ist so nahe $= 1$, dass er ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden kann, so dass also bleibt:

$$n = t \cdot \frac{\alpha_t - \gamma_t}{\alpha_{100} - \gamma_{100}}.$$

Die Angaben des Quecksilberthermometers stimmen also nur dann mit der des Gasthermometers überein, wenn die Differenz der mittleren Ausdehnungscoëfficienten (per Grad) von Quecksilber und Glas für alle Temperaturen constant bleibt, denn nur dann ist $\frac{\alpha_t - \gamma_t}{\alpha_{100} - \gamma_{100}}$ stets gleich 1, also $n = t$.

Untersuchen wir nun, unter welchen Bedingungen dies der Fall ist. Die beiden Ausdehnungscoëfficienten sind im Allgemeinen von der Temperatur abhängig und durch die Gleichungen gegeben:

$$\alpha_t = a + bt + ct^2 + \cdots$$

$$\gamma_t = a_1 + b_1 t + c_1 t^2 + \cdots$$

daher:

$$\alpha_t - \gamma_t = a - a_1 + (b - b_1)\,t + (c - c_1)\,t^2 + \cdots$$

Man ersieht sofort, dass die Differenz der beiden Ausdehnungscoëfficienten nur dann für alle Werthe von t constant bleibt, wenn $b = b_1$, $c = c_1$ u. s. f. Da dies im Allgemeinen durchaus nicht genau der Fall ist, so folgt daraus:

1) Die Angaben des Quecksilberthermometers weichen im Allgemeinen von den Angaben des Gasthermometers, welches bei der Bestimmung der Ausdehnungscoëfficienten benutzt und als richtig angenommen wird, ab.

2) Die Uebereinstimmung der Quecksilberthermometer unter sich und mit dem Gasthermometer hängt nicht von der Grösse der Ausdehnungscoëfficienten des Glases, sondern von dem Umstande ab, dass die Aenderung der Ausdehnungscoëfficienten der Glassorten mit der Temperatur nach demselben Gesetze erfolge, wie die des Quecksilbers.

Der letztere Satz ist wohl zu beachten. Es wäre demnach ein Irrthum, anzunehmen, dass zwei Quecksilberthermometer desto mehr von einander differiren müssten, je mehr die Ausdehnungscoëfficienten ihrer Glassorten von einander verschieden sind. Sie können trotz dieser Verschiedenheit vollständig übereinstimmen.

Nehmen wir beispielsweise zwei Thermometer, deren Glassorten die Ausdehnungscoëfficienten $\gamma = 0{,}00002$ und $\gamma' = 0{,}00003$, welche ungefähr den äussersten in Wirklichkeit vorkommenden Grenzen ent-

sprechen, besitzen. Den absoluten Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers nehmen wir $\alpha = 0{,}00018$ an.

Es sind dann die beiden scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten $\sigma = 0{,}00016$ und $\sigma' = 0{,}00015$, die scheinbaren Ausdehnungen verhalten sich also wie 16 zu 15. Machen wir beide Thermometer mit genau gleich grossen Gefässen und gleich engen Röhren, so werden die bei 100⁰ über den Nullpunkt hinausreichenden Quecksilberfäden Längen im Verhältniss von 16 zu 15 besitzen. Da wir aber die Grösse der Grade proportional diesen Längen auftragen, so kann daraus keine Verschiedenheit in den Gradablesungen entspringen.

Ganz anders verhält es sich, wenn die Glasausdehnung mit der Temperatur in anderem Verhältnisse als beim Quecksilber sich ändert; dann müssen die Thermometer ausser bei 0 und bei 100, wo man sie willkürlich gleich bezeichnet hat, von einander abweichen, da das Verhältniss 16 : 15 ein anderes werden muss.

Ueber die Grösse der hierdurch möglicherweise herbeigeführten Abweichungen werden wir später an geeigneter Stelle ausführlicher berichten. Hier genüge vorläufig die Angabe, dass dieselben zwischen 0^0 und 100^0 kaum über 0,2 Grade, hingegen über 100^0 viel mehr, bei 350^0 sogar über 10 Grade betragen können.

Das Gewichtsthermometer, dessen Gestalt wir bereits §. 20, Fig. 48 und 49 kennen gelernt haben, beruht ebenfalls auf der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers. Um jedoch aus den Wägungen des ausgeflossenen Quecksilbers die Temperatur in derselben Weise, wie beim gewöhnlichen (Scalen-) Thermometer zu erhalten, darf man nicht etwa die Temperaturerhöhungen den ausgeflossenen Quecksilbermengen proportional setzen, sondern man muss folgendermaassen verfahren:

Es sei P_0 das Gewicht des Quecksilbers, welches bei 0^0 das Gefäss erfüllt, dessen Volum V_0 ist.

Es sei P_{100} das Gewicht des Quecksilbers, welches bei 100^0 das Gefäss erfüllt, dessen Volum V_{100} ist.

Es sei P_t das Gewicht des Quecksilbers, welches bei t^0 das Gefäss erfüllt, dessen Volum V_t ist.

Wir setzen ferner $P_0 - P_{100} = p_{100}$, $P_0 - P_t = p_t$, V'_{100}, V'_t seien die Volumina des Quecksilbers bei 100^0 und bei t^0.

Da wir die Temperatur durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers messen, so ist

$$t = 100 \frac{\dfrac{V'_t - V_t}{V_t}}{\dfrac{V'_{100} - V_{100}}{V_{100}}}.$$

Führt man nun statt dieser Volumina die Gewichte ein, so gelangt man zu der Formel:

$$t = 100 \frac{\dfrac{p_t}{P_0 - p_t}}{\dfrac{p_{100}}{P_0 - p_{100}}} = 100 \frac{p_t (P_0 - p_{100})}{p_{100} (P_0 - p_t)},$$

setzt man den constanten Coëfficienten $100 \frac{P_0 - p_{100}}{p_{100}} = k$, so erhält man die zu bestimmenden Temperaturen aus der Gleichung

$$t = k \cdot \frac{p_t}{P_0 - p_t}.$$

Dem Gewichtsthermometer kommt wegen der Glasausdehnung dieselbe Unsicherheit zu, wie dem Scalenthermometer; da es überdies unbequem im Gebrauche ist, so ist es als Temperaturmesser fast ganz ausser Anwendung gekommen und dient demnach der Apparat Fig. 48 und 49 meistens nur zur Messung der Ausdehnung anderer Flüssigkeiten, nachdem vorher die Glasausdehnung in der §. 20 beschriebenen Weise bestimmt worden ist.

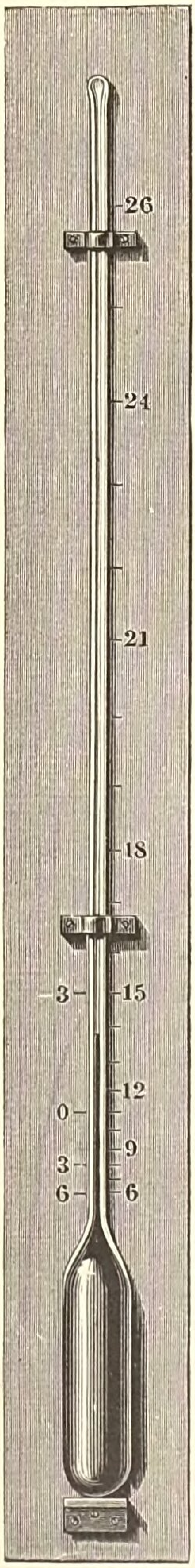
Ausdehnung des Wassers, Dichtigkeitsmaximum desselben. Nicht minder wichtig als die Ausdehnung des Quecksilbers ist die des Wassers. Dieselbe wurde denn auch von sehr vielen Physikern nach verschiedenen Methoden untersucht. Insbesondere gewährt dabei die abnorme Erscheinung hohes Interesse, dass das Wasser in der Nähe von 4^0 C. ein Dichtigkeitsmaximum besitzt; es dehnt sich daher aus, wenn man es von 4^0 an erwärmt oder abkühlt. 22

Diese schon im 17. Jahrhundert von den Mitgliedern der *Accademia del Cimento* beobachtete Thatsache ist auch in klimatischer Beziehung von hoher Bedeutung, da sie das vollständige Gefrieren von grösseren Wassermassen in Seen und Flüssen verhindert. Für den Physiker ist eine genaue Kenntniss der Temperatur der grössten Dichte deshalb wichtig, weil die in der Volumeinheit enthaltene Menge Wassers grösster Dichte als Masseneinheit, resp. ihr Gewicht als Gewichtseinheit gewählt wurde.

Als erste Methode zur Bestimmung dieser Temperatur bietet sich die Construction eines Wasserthermometers dar. Fig. 50 (a. f. S.) zeigt ein solches. Dasselbe eignet sich auch zu Vorlesungsversuchen, insbesondere, wenn man die durchsichtig auf Glas aufgetragene Scala und den gefärbten Wasserfaden mittelst der Projectionslampe auf einem Schirme in vergrössertem Maassstabe zur Abbildung bringt.

Das zuvor auf 0^0 abgekühlte Wasserthermometer sinkt dann zuerst und steigt dann wieder. Macht man die Beobachtungen zugleich mit einem Quecksilberthermometer, das sich in demselben Bade befindet, so erhält man die in Fig. 50 aufgetragene empirische Scala für das Wasserthermometer. Der tiefste Stand zeigt sich nahe bei 6^0; bei 0^0

Fig. 50.



und bei 11^0 ist der Stand nahe derselbe, ebenso bei -3^0 und bei $+15^0$.

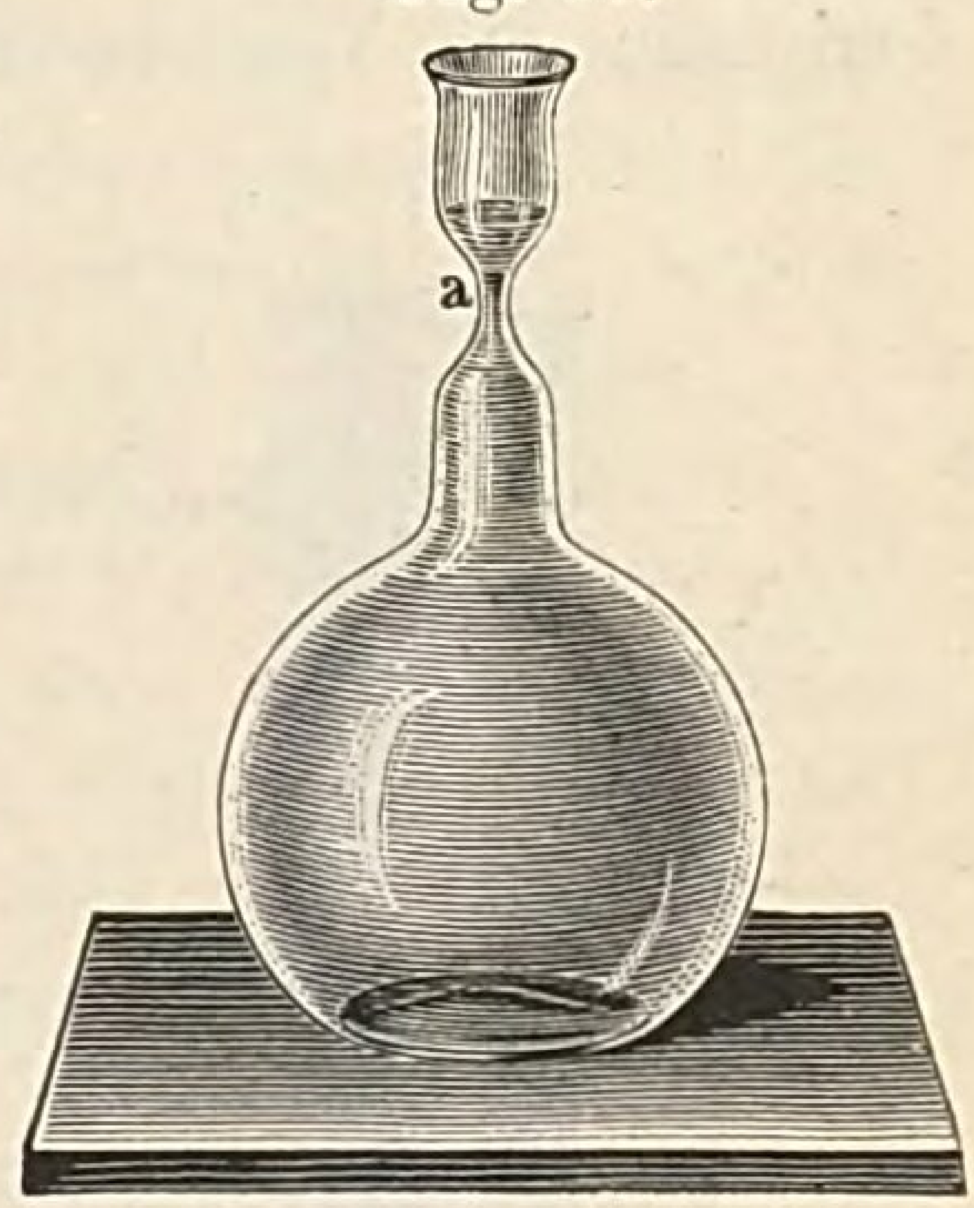
Das so erhaltene Resultat für die Temperatur des Dichtemaximums ist aber ganz fehlerhaft in Folge des Einflusses der Glasausdehnung. Man beobachtet auf diese Weise ja nur die Temperatur des Minimums des scheinbaren Volums.

Genauer erhält man die gesuchte Temperatur mittelst des compensirten Wasserthermometers von Plücker u. Geissler. Angenommen, die Glassorte eines Thermometergefässes hätte einen cubischen Ausdehnungscoëfficienten $= \frac{1}{7}$ des absoluten Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers, so würde ein zum siebenten Theile seines Inhaltes mit Quecksilber gefülltes Glasgefäss einen freien Rauminhalt haben, der bei allen Temperaturen constant bliebe. Denn die Volumzunahme des Hohlraumes des Gefässes würde durch die gleichzeitige Zunahme des Quecksilbervolums gerade compensirt. Füllt man daher den übrigen Raum eines solchen Thermometers mit Wasser, so zeigt dasselbe nicht mehr das scheinbare, sondern das absolute Volumen des Wassers. Plücker und Geissler verfuhren nach dieser Methode, sie liessen dabei die Röhre des Thermometers bis ins Quecksilber tauchen, was grössere Genauigkeit gewährt, da dann der Faden aus Quecksilber besteht, welches das Glas nicht benetzt. Sie erhielten so den Werth $3{,}80^0$ für die Temperatur der grössten Dichte.

Statt die Glasausdehnung zu compensiren, kann man ihren Einfluss auch berechnen, falls man den Ausdehnungscoëfficienten des Glases bestimmt hat. Wie letzteres mittelst Quecksilber geschehen kann, haben wir in §. 20 gezeigt. Man könnte diese Methode am ehesten als die Dilatometermethode bezeichnen, sie ist eigentlich identisch mit der des Wasserthermometers. De Luc, Dalton, Despretz, Kopp, Pierre und Rosetti haben sich derselben bedient. Despretz fand das Maximum der Dichte zwischen 3,96 und 4,02, Kopp im Mittel bei $4{,}08^0$, Pierre zwischen 3,46 und 4,04, Rosetti bei $4{,}07^0$. Die älteren derartigen Messungen waren aus verschiedenen Gründen ungenau.

Die Methode des Gewichts-Wasserthermometers könnte man nach Analogie mit dem in §. 21 beschriebenen Gewichts-Quecksilberthermometer jene nennen, welche Blagden und Gilpin, ferner Henrici anwendeten. Sie füllten Glasgefässe mit enger Oeffnung, Piknometer genannt, Fig. 51 mit Wasser, und beobachteten dessen Gewicht bei verschiedenen Temperaturen, indem sie dafür sorgten, dass es stets bis zur Marke *a* reichte. Natürlich ist auch hier die Volumzunahme des Glases zu berücksichtigen. Aus ihren Versuchen berechneten Young, Biot und Hallström die Zahlen 3,89, 3,89, 3,82 für die Temperatur des Dichtemaximums.

Fig. 51.



Eine wesentlich verschiedene Methode ist die hydrostatische. Man bestimmt mittelst der hydrostatischen Wage (Band I, S. 383) den Auftrieb, den ein Körper von bekanntem Ausdehnungscoëfficienten in Wasser von verschiedenen Temperaturen erleidet. Nach diesem Verfahren erhielten: Lefevre-Gineau die Werthe 4,44^0, Hallström 3,40 bis 4,85^0, Bischof 4,06^0, Stampfer 3,75^0.

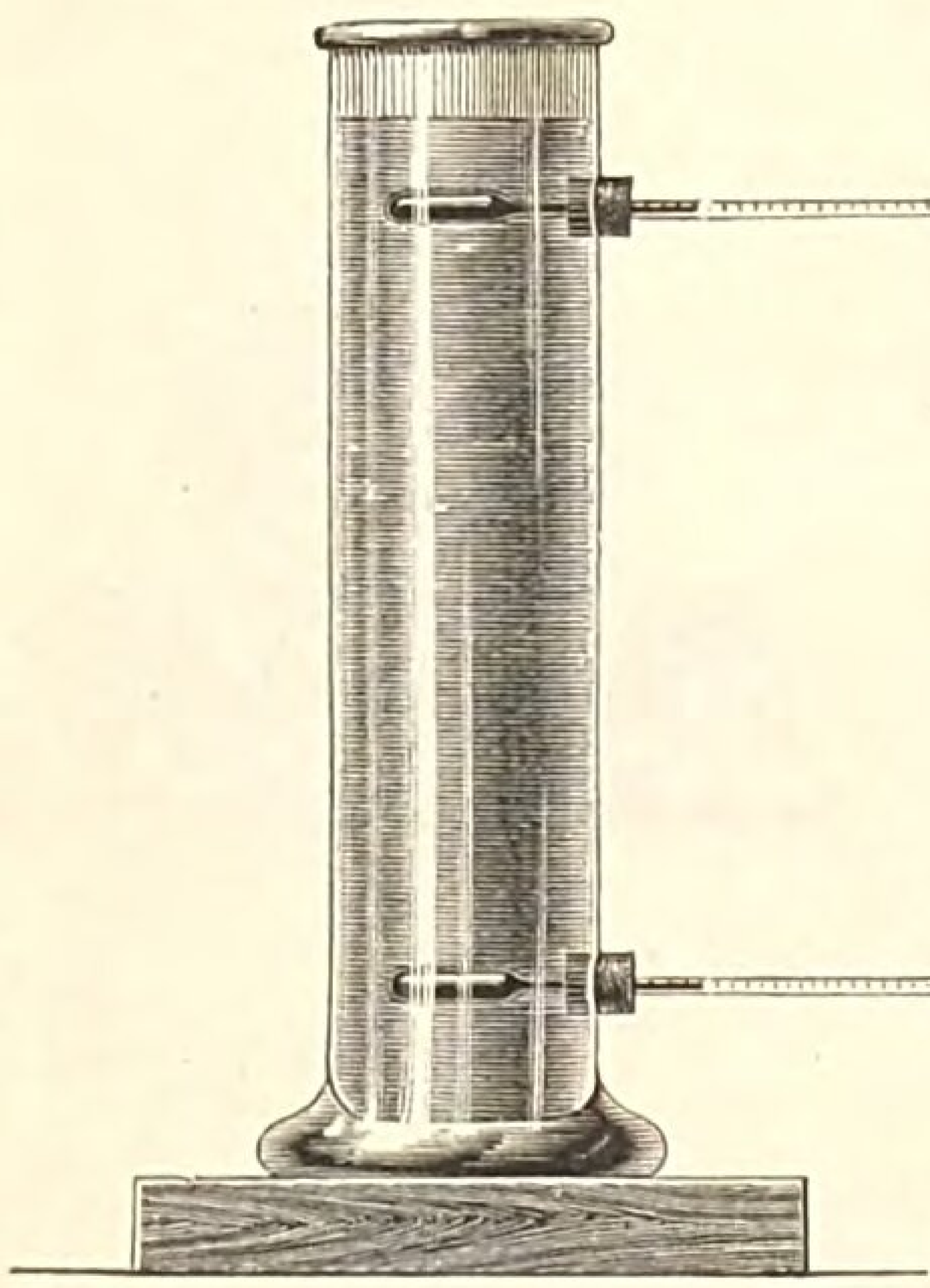
Auch mittelst des Aräometers wurde das Dichtemaximum zu bestimmen versucht, so von Schmidt, Charles und Ermann. Steinhauser und Muncke haben derartige Apparate beschrieben, welche bei Vorlesungsversuchen dazu dienen, das Dichtigkeitsmaximum zu demonstriren. Ein Schwimmer ist so adjustirt, dass er im dichtesten Wasser eben noch schwimmt. In Wasser von 0^0 sinkt er dann unter, erwärmt sich dasselbe, so steigt er an die Oberfläche, um bald wieder zu sinken. Natürlicherweise giebt ein solcher Apparat auch nicht die Temperatur des wahren Dichtemaximums, sondern nur die des scheinbaren.

Eine weitere eigenthümliche und sehr genaue Methode beruht auf der Schichtung der Wassermassen nach ihrem specifischen Gewicht. Setzt man ein Gefäss, etwa von der Form 52 (a. f. S.), in welchem oben und unten Thermometer befestigt sind, mit Wasser gefüllt der allmäligen Erkaltung aus, so treten folgende Erscheinungen auf. So lange das Wasser in allen Schichten über 4^0 hat, bewirkt eine Abkühlung, dass es dichter, also specifisch schwerer wird. Die von den Wänden her abgekühlten Wassermassen sinken daher dort in die Tiefe, die in der Mitte gelegenen, noch wärmeren und leichteren Partien steigen auf. Das geht so fort, bis ein Theil des Wassers das Dichtemaximum erreicht hat. In diesem Momente wird die Temperatur zu unterst nahe 4^0, von dort nach aufwärts allmälig höher sein. Beim weiteren Abkühlen von den Wänden her bekommt zunächst die

unterste Wasserschicht eine Temperatur unter 4⁰, z. B. 3⁰, sie wird wieder leichter, steigt auf und macht jenen Partien Platz, die inzwischen von 5⁰ auf 4⁰ gesunken waren. Durch Vermischung mit den oberen wärmeren Schichten werden die aufgestiegenen Theile des Wassers aber wieder auf 4⁰ gebracht.

Da also stets die viergradigen Wassermassen zur Tiefe sinken, so müssen die Strömungen so lange fortdauern, bis auf kurze Zeit alle Schichten die Temperatur der grössten Dichte angenommen haben.

Fig. 52.



Beim weiteren Abkühlen werden die unter 4⁰ abgekühlten Theile zum Aufsteigen gezwungen, und so lange noch solche von 4⁰ vorhanden sind, diese den untersten Platz einnehmen. Von jetzt an wird also daselbst die Temperatur am höchsten, weiter aufwärts allmälig tiefer sein und an der Oberfläche zuerst die Temperatur 0⁰ erreichen.

Die Temperatur der grössten Dichte ist also jene, welche das untere Thermometer zeigt, während das obere von höheren als 4⁰ zu tieferen als 4⁰ übergeht.

Man sieht nun auch ein, warum in stehenden oder langsam fliessenden Gewässern die Eisbildung von oben nach unten fortschreitet. Die erstgebildete Eisdecke schützt dann die unterliegenden Wassermassen vor weiterer Abkühlung und verhindert so das gänzliche Gefrieren derselben bis auf den Grund.

Rumford hat dieses Verhalten zuerst benutzt, um mittelst eines am Boden des Gefässes angebrachten Thermometers die Temperatur des Dichtemaximums zu bestimmen, und zwar als jene Temperatur, welche daselbst am längsten constant blieb, während man das vorher auf 0⁰ abgekühlte Wasser von oben her über 4⁰ erwärmte. Er erhielt 3,47 bis 4,38⁰. Hope, Tralles und Eckstrand wendeten zwei Thermometer an und beobachteten jene Temperatur, welche oben und unten gleichzeitig eintrat. Hope fand 3,33 bis 4,16⁰, Tralles 4,35⁰ im Mittel, Eckstrand 3,6 bis 3,9⁰. Despretz wendete vier Thermometer an und combinirte zur Ausmittelung der Maximumtemperatur alle gleichzeitigen gleichen Angaben je zweier Thermometer sowohl beim Ansteigen als beim Sinken. Er erhielt als schliessliches Mittel zahlreicher Beobachtungen den Werth 3,98. F. Exner endlich hat diese Methode noch weiter vervollkommnet, indem er die Gleichheit der Temperaturen oben und unten mittelst zweier Thermoelemente constatirte und die in diesem Zeitpunkte vorhandene Temperatur mittelst

eines thermoelektrischen Apparates ermittelte, bezüglich dessen Beschreibung wir auf die Originalabhandlung[1]) verweisen. Aus einundvierzig solchen Versuchen, deren einzelne Resultate im Maximum nur um 0,082 unter einander abweichen, erhielt F. Exner als schliessliches Mittel 3,945°.

Genau denselben Werth hatten Joule und Playfair[2]) nach einer anderen Methode erhalten. Zwei verticale, oben und unten durch horizontale Röhren verbundene Wassersäulen werden Temperaturen in der Nähe von 4° ausgesetzt. In der oberen horizontalen Röhre muss dann immer eine Strömung von der weniger dichten, folglich höheren Wassersäule zur dichteren stattfinden, aus deren Stärke und Richtung sich die Temperatur des Dichtemaximums ableiten lässt.

Nach einer neueren Arbeit von Leonhard Weber, welcher nach den Methoden von Exner und von Joule-Playfair arbeitete, ergaben sich wieder die höheren Werthe 4,09 und 4,08, dagegen erhielten, wie weiter unten mitgetheilt wird, Thiesen, Scheel und Diesselhorst nach der Methode der communicirenden Gefässe wiederum 3,98, wie Despretz.

Die dilatometrische und die hydrostatische Methode eignen sich nun auch zur Ermittelung der Ausdehnung des Wassers bei anderen Temperaturen.

Nach der dilatometrischen Methode arbeiteten Despretz[3]), Muncke[4]), Isid. Pierre[5]), Kopp[6]), Jolly[7]) und Rosetti[8]); nach der hydrostatischen Methode arbeiteten Hallström[9]), Hagen[10]) Matthiessen[11]).

Um die Genauigkeit der von diesen Physikern erhaltenen Resultate übersehen zu können, geben wir hier auszugsweise eine von 10 zu 10 Grad fortschreitende (untenstehende) Tabelle.

Mit Ausnahme der Pierre'schen Bestimmungen stimmen die übrigen sehr nahe, nämlich fast immer auf vier Decimalen, überein.

Rosetti hat nun aus seinen eigenen und aus den Beobachtungen von Kopp, Despretz, Hagen und Matthiessen mittlere Werthe abgeleitet und in einer Tafel die Volumina und die Dichten (für 0° und für 4° = 1 gesetzt) zusammengestellt. Diese für viele weitere Untersuchungen, insbesondere für Kalibrirarbeiten, höchst bequeme Tafel theilen wir unten mit.

[1]) Wiener Akad. Ber., Bd. LXVIII, 1873.
[2]) Pogg. Ann., Bd. LXXI.
[3]) Ann. de Chimie et de Phys., T. LXX.
[4]) Gehler's physik. Wörterbuch.
[5]) Ann. de Chimie et de Phys. 3, T. XV.
[6]) Pogg. Ann., Bd. LXXII.
[7]) Münchener Akad. Ber. 1864.
[8]) Atti del Istituto Veneto, Vol. XII, XIII; Pogg. Ann., Ergb. V.
[9]) Pogg. Ann., Bd. I.
[10]) Berl. Akad. Bericht 1855.
[11]) Pogg. Ann., Bd. CXXVIII.

Wasservolumina (bei $4^0 = 1$ gesetzt).

Temperatur	Mittelst Dilatometers bestimmt von					Mittelst der hydrostatischen Wage bestimmt von		Aus älteren und neueren Messungen berechnet	
	Kopp	Despretz	Jolly	Pierre	Rosetti	Hagen	Matthiessen	Volkmann	Thiesen
0°	1,000123	1,000127	1,000126	1,000118	1,000136	1,000127	—	1,000122	1,000127
10°	1,000247	1,000268	1,000257	1,000271	1,000246	1,000269	1,000271	1,000261	1,000265
15°	1,000818	1,000875	1,000847	1,000850	1,000833	1,000849	1,000892	—	—
20°	1,001690	1,001790	1,001732	1,001717	1,001742	1,001721	1,001814	1,001731	1,001751
30°	1,004187	1,004330	1,004234	1,004195	1,004275	1,004250	1,004345	1,00425	1,00431
40°	1,007654	1,007730	1,007627	1,007636	1,007738	1,007711	1,007730	1,00770	1,00773
50°	1,011890	1,012050	1,011877	1,011939	1,011907	1,011994	1,011963	1,01197	1,01201
60°	1,016715	1,016980	1,016954	1,017243	1,016861	1,017009	1,016964	1,01694	1,01697
70°	1,022371	1,022550	1,022384	1,023064	1,022529	1,022675	1,022648	1,02261	1,02260
80°	1,028707	1,028850	1,029003	1,029486	1,028836	1,028932	1,028953	1,02891	1,02890
90°	1,035524	1,035660	1,035829	1,036421	1,035662	1,035715	1,035813	1,03574	1,03574
100°	1,043114	1,043150	1,043116	1,043777	1,043116	1,042969	1,043150	1,04323	1,04315

Auch Volkmann[1]) und Thiesen[2]) haben theils nach kritischer Sichtung der früheren Messungen, theils nach neuen Beobachtungen von Thiesen, Scheel und Marek Mittelwerthe abgeleitet, welche wir im Anschlusse an die obige Tabelle mitgetheilt haben.

Für das Intervall in der Nähe des Dichtemaximums und darüber bis 30° besitzen wir eine ausführlichere genaue Tabelle von Marek[3]). Das Wasser war luftfrei, die Temperatur bezieht sich auf das Wasserstoffthermometer.

Dichte des luftfreien Wassers bezogen auf Dichte bei 4° = 1 nach Marek.

Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte	Temperatur	Dichte
0°	0,9998767	10°	0,9997327	20°	0,9982339
1	9314	11	6391	21	0205
2	9700	12	5321	22	0,9977972
3	9928	13	4123	23	5639
4	1,0000000	14	2797	24	3207
5	1,9999919	15	1347	25	0681
6	9689	16	0,9989776	26	0,9968061
7	9312	17	8087	27	5353
8	8792	18	6282	28	2558
9	8128	19	4365	29	0,9959679
10	7327	20	2339	30	6720

Das lufthaltige Wasser ist nur um ein Weniges weniger dicht. Der Unterschied beträgt im Maximum bei 8° 0,0000034.

Für die Temperaturen unter 0° liegen Beobachtungen von Despretz, Pierre und neuestens von Weidner vor, welche mit den in der Tabelle gegebenen sehr nahe übereinstimmen. Es gelingt nämlich leicht, das im Dilatometer eingeschlossene Wasser bis 10° unter Null zu erkalten, ohne dass es gefriert.

In allerjüngster Zeit haben M. Thiesen, K. Scheel und H. Diesselhorst[4]) an der Physik.-Techn. Reichsanstalt eine absolute (von der Glasausdehnung unabhängige) Bestimmung der Ausdehnung des Wassers mit sehr grosser Genauigkeit ausgeführt, indem sie sich der bisher nur beim Quecksilber angewendeten Methode der communicirenden Röhren bedienten.

[1]) Volkmann, Wiedem. Ann. **14**, 260, 1881.
[2]) Thiesen, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **10**, 283, 1890.
[3]) W. Marek, Wiedem. Ann. **44**, 171, 1891.
[4]) Wiedem. Ann. **60**, 340, 1897.

Tabelle der Dichten und Volumina des Wassers (Rosetti).

Temperatur	Bei $0^0 = 1$ gesetzt		Bei $4^0 = 1$ gesetzt		Temperatur
	Dichte	Volum	Dichte	Volum	
— 10	0,998274	1,001729	0,998145	1,001858	— 10
— 9	8556	1449	8427	1575	— 9
— 8	8814	1191	8685	1317	— 8
— 7	9040	0963	8911	1089	— 7
— 6	9247	0756	9118	0883	— 6
— 5	9428	0573	9298	0702	— 5
— 4	9584	0416	9455	0545	— 4
— 3	9719	0281	9590	0410	— 3
— 2	9832	0168	9703	0297	— 2
— 1	9926	0074	9797	0203	— 1
0	1,000000	1,000000	0,999871	1,000129	0
+ 1	0057	0,999943	9928	0072	+ 1
2	0098	9902	9969	0031	2
3	0120	9880	9991	0009	3
4	0129	9871	1,000000	1,000000	4
5	0119	9881	0,999990	0010	5
6	0099	9901	9970	0030	6
7	0062	9938	9933	0067	7
8	0015	9985	9886	0114	8
9	0,999953	1,000047	9824	0176	9
10	0,999876	1,000124	0,999747	1,000253	10
11	9784	0216	9655	0345	11
12	9678	0322	9549	0451	12
13	9559	0441	9430	0570	13
14	9429	0572	9299	0701	14
15	9289	0712	9160	0841	15
16	9131	0870	9002	0999	16
17	8970	1031	8841	1160	17
18	8782	1219	8654	1348	18
19	8588	1413	8460	1542	19
20	0,998388	1,001615	0,998259	1,001744	20
21	8176	1828	8047	1957	21
22	7956	2048	7828	2177	22
23	7730	2276	7601	2405	23
24	7495	2511	7367	2641	24
25	7249	2759	7120	2888	25
26	6994	3014	6866	3144	26
27	6732	3278	6603	3408	27
28	6460	3553	6331	3682	28
29	6179	3835	6051	3965	29
30	0,995894	1,004123	0,005765	1,004253	30
31	560	442	547	455	31
32	530	473	517	486	32
33	498	505	485	518	33
34	465	538	452	551	34
35	431	572	418	586	35
36	396	608	383	621	36
37	360	645	347	657	37
38	323	682	310	694	38
39	286	719	273	732	39
40	0,99248	1,00757	0,99235	1,00770	40
41	210	796	197	809	41
42	171	836	158	849	42
43	131	876	118	889	43
44	091	917	078	929	44
45	050	958	037	971	45

Tabelle der Dichten und Volumina des Wassers (Rosetti).

Temperatur	Bei 0° = 1 gesetzt		Bei 4° = 1 gesetzt		Temperatur
	Dichte	Volum	Dichte	Volum	
+ 46	009	1,01001	0,98996	1,01014	+ 46
47	0,98967	044	954	057	47
48	923	088	910	101	48
49	878	134	865	148	49
50	0,98832	1,01182	0,98819	1,01195	50
51	785	230	772	243	51
52	737	279	725	292	52
53	689	328	677	341	53
54	642	377	629	390	54
55	594	426	581	439	55
56	547	475	534	488	56
57	499	524	486	537	57
58	450	574	437	587	58
59	401	625	388	638	58
60	0,98350	1,01678	0,98338	1,01691	60
61	299	731	286	744	61
62	247	789	234	798	62
63	194	839	182	852	63
64	140	895	128	908	64
65	086	951	074	964	65
66	036	1,02008	019	1,02021	66
67	0,97977	065	0,97964	078	67
68	921	124	908	137	68
69	864	183	851	196	69
70	0,97807	1,02243	0,97794	1,02256	70
71	749	303	736	316	71
72	690	365	677	378	72
73	631	427	618	440	73
74	571	490	558	503	74
75	511	553	498	566	75
76	450	617	438	630	76
77	389	681	377	694	77
78	328	745	316	758	78
79	267	809	255	822	79
80	0,97206	1,02874	0,97194	1,02887	80
81	145	939	132	952	81
82	083	1,03005	070	1,03018	82
83	020	072	007	085	83
84	0,96956	139	0,96943	153	84
85	892	207	879	221	85
86	828	276	815	289	86
87	764	345	751	358	87
88	699	414	687	427	88
89	634	484	622	497	89
90	0,96568	1,03554	0,96556	1,03567	90
91	502	625	490	638	91
92	435	697	423	710	92
93	368	770	356	782	93
94	300	844	288	856	94
95	231	918	219	931	95
96	161	993	149	1,04006	96
97	091	1,04069	079	082	97
98	020	145	008	158	98
99	0,95949	222	0,965937	235	99
100	0,95879	1,04299	0,965866	1,04312	100

Ihre Resultate sind folgende:

Temperatur auf Wasserstoffthermometer reducirt	Dichte	Volum
0°	0,9998679	1,0001321
3,98	1,0000000	1,0000000
10	0,9997272	1,0002728
15	0,9991263	1,0008745
20	0,9982298	1,0017733
25	0,9970714	1,0029372
30	0,9950732	1,0033456
35	0,9940576	1,0059779
40	0,9922417	1,0078190

Um auch für Temperaturen über 100° die Ausdehnung zu messen, hat Hirn in einem kupfernen Dilatometer von grossen Dimensionen und eigenthümlicher Construction das Wasser unter einem Drucke einer 10,5 m hohen Quecksilbersäule bis auf 182° erhitzt und dessen Volumzunahme bestimmt. Er giebt für die Volumina des Wassers, bezogen auf 1 bei 0°, folgende Werthe:

100°	1,04315
120°	1,05992
140°	1,07949
160°	1,10149
180°	1,12678
200°	1,15777

Es erübrigt uns noch, einige empirische Gleichungen für die Ausdehnung des Wassers mitzutheilen, welche von mehreren Physikern berechnet worden sind. Dieselben haben keinen theoretischen Werth und gelten stets nur innerhalb jenes Intervalls der Temperatur, für welches sie abgeleitet wurden.

So ist nach Kopp das Volum des Wassers (bei 0 = 1 gesetzt):

Zwischen 0° und 25°

$$V = 1 - 0{,}000061045\, t + 0{,}0000077183\, t^2 - 0{,}00000003734\, t^3;$$

zwischen 25 und 50°

$$V = 1 - 0{,}000065415\, t + 0{,}00000775887\, t^2 - 0{,}000000035408\, t^3;$$

von 50 bis 75°

$$V = 1 + 0{,}00005916\, t + 0{,}0000031849\, t^2 + 0{,}0000000072848\, t^3;$$

von 75 bis 100°

$$V = 1 + 0{,}00008645\, t + 0{,}0000031892\, t^2 + 0{,}000000024487\, t^3.$$

Frankenheim hat nach Pierre's Versuchen, welche für niedrigere Temperaturen sehr gut mit denen von Kopp übereinstimmen, ähnliche Formeln berechnet. Für Temperaturen von — 15 bis 0° giebt er die Formel

$$V = 1 - 0{,}00009417\, t + 0{,}000001449\, t^2 - 0{,}0000005985\, t^3.$$

Rosetti berechnete für das Temperaturintervall von — 5 bis 100° eine einzige Formel, welche in der Nähe des Dichtemaximums bis auf die sechste Decimale, bei höheren Temperaturen bis auf ± 0,00003 mit den Beobachtungen stimmt; dieselbe lautet:

$$V_t = 1 + A\,(t - 4^0)^2 - B\,(t - 4^0)^{2,6} + C\,(t - 4^0)^3,$$

worin:

$$A = 0{,}00000837991, \quad \log A = 4{,}9232394 - 10$$
$$B = 0{,}000000378702, \quad \log B = 3{,}5782972 - 10$$
$$C = 0{,}0000000224329, \quad \log C = 2{,}3508853 - 10$$

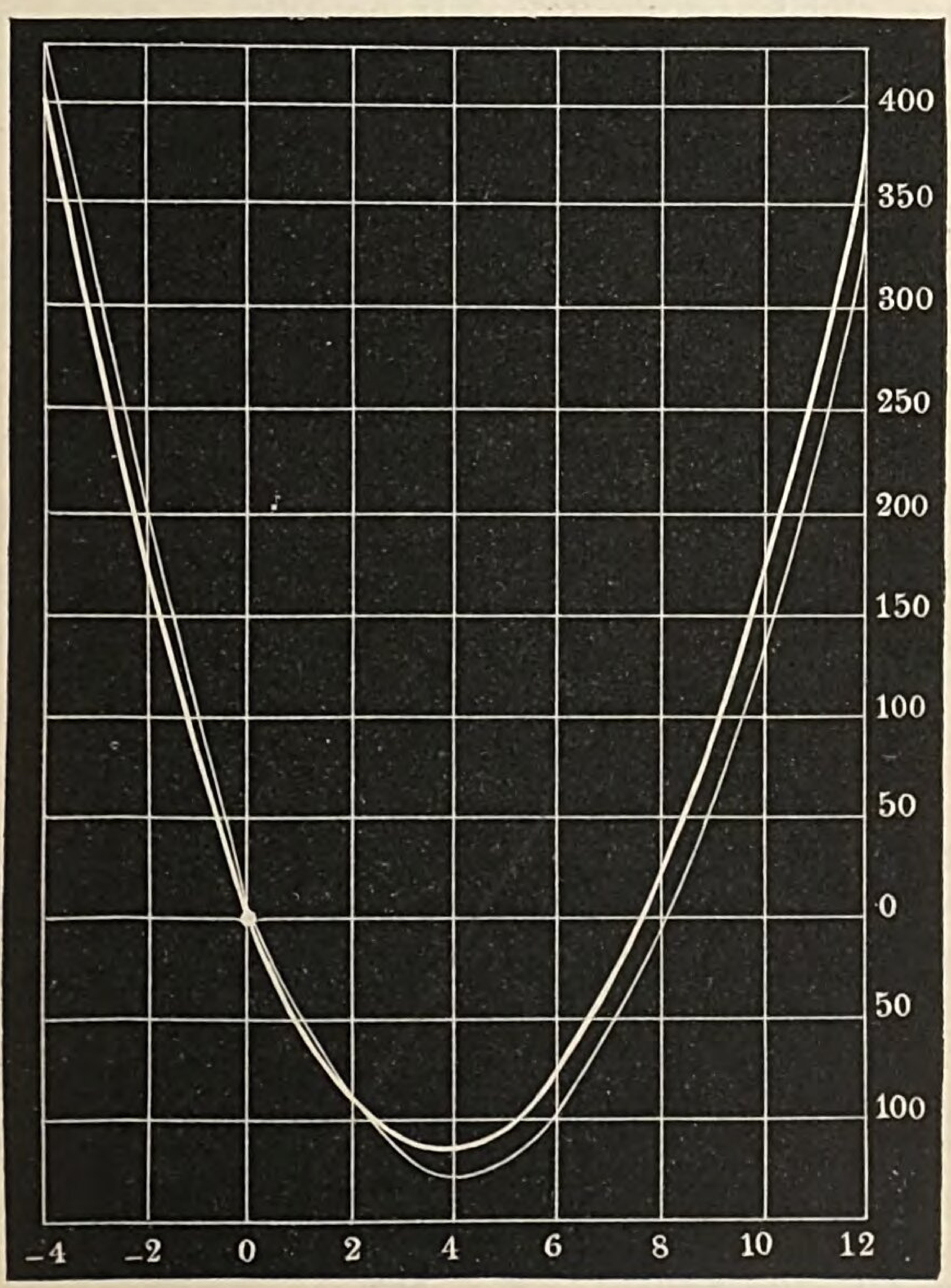
dabei ist das Volum bei 4° = 1 gesetzt.

Eine neuere von Scheel unter Benutzung der genau bestimmten Ausdehnung des Jenaer Normalglases XVI^{III} berechnete, auf das Volum bei 0° = 1 bezogene Gleichung lautet:

$$V = 1 - 0{,}000064429\,t + 0{,}00000851784\,t^2 - 0{,}000000067900\,t^3 + 0{,}000000000401209\,t^4.$$

In Fig. 53 ist der Gang der Ausdehnung des Wassers zwischen — 4° und + 12° nach den Versuchen von Plücker und Geissler

Fig. 53.



graphisch dargestellt, und zwar durch die stark gezogene Curve. Die andere Curve entspricht den Versuchen von Despretz, welche sich sehr gut auf die von Plücker und Geissler erhaltenen Resultate reduciren lassen, wenn man annimmt, dass er nur einen unbedeutenden Fehler in der Bestimmung der Glasausdehnung gemacht habe.

Die Abscissen dieser Figur sind den Temperaturgraden, die Ordinaten den Milliontheilen des Volumens von 0° proportional.

Ein Salzgehalt erniedrigt die Temperatur des Dichtemaximums, weshalb auch das Meerwasser eine solche Erniedrigung zeigt. Nach Rosetti beträgt diese Temperatur für das Adriatische Meer zwischen — 3,2° und — 3,9°. Ueber die Temperaturen der grössten Dichte von Salzlösungen liegen einige Untersuchungen von Despretz[1]) und von Rosetti[2]) vor.

23 **Die Ausdehnung der übrigen tropfbaren Flüssigkeiten.** Dieselbe wird am sichersten mittelst des Dilatometers, S. 79, Fig. 47, bestimmt. Man ermittelt zuerst nach der in §. 20 gegebenen Anleitung das Volum des Gefässes bis zum Nullpunkte V_0 und das Volum einer Abtheilung der Röhre v_0 bei 0°, sodann den Ausdehnungscoëfficienten des Glases γ durch Beobachtung der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers oder des Wassers. Man füllt sodann das Gefäss mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, ermittelt deren Gewicht P und beobachtet dann den Theilstrich n, bis zu welchem sie bei t^0 reicht. Es ist dann ihr Volum bei t^0

$$V_t = (V_0 + n v_0)(1 + \gamma t),$$

und ihre Dichte bei t^0

$$D_t = \frac{P}{(V_0 + n v_0)(1 + \gamma t)}.$$

Bei der Ausmittelung des Gewichtes P ist nicht zu vergessen, dass der Apparat vorher mit Luft gefüllt gewogen wurde, deren Gewicht p aus dem Barometerstande B_0 und der Temperatur t nach der später mitzutheilenden Formel

$$p = \frac{0{,}001293\, B_0}{(1 + 0{,}003667\, t)\, 760}\, V_0$$

zu berechnen und in Abzug zu bringen ist. Den Auftrieb der Luft braucht man dann nicht zu berücksichtigen, da er bei den Wägungen vor und nach der Füllung in gleicher Weise in Abzug kommt. Will man auch noch auf die Aenderungen des Auftriebs Rücksicht nehmen, so geschieht dies am einfachsten und sichersten nach Régnault's Methode, indem man ein gleich grosses verschlossenes Dilatometergefäss als Tara auf der anderen Wagschale benutzt.

1) Ann. de Chim. et de Phys., T. LXX.

2) Pogg. Ann. Ergänzungsbd., V, S. 273.

Nach dieser Methode haben insbesondere Kopp und Pierre die Ausdehnungen vieler Flüssigkeiten zwischen 0° und ihrem Siedepunkte untersucht und dabei gefunden, dass sich ihr Volum nach einer Gleichung von der Form

$$V_t = V_0\,(1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4)$$

ausdrücken lasse, wobei meistens das Glied dt^4 als verschwindend klein vernachlässigt werden kann.

Pierre fand für Brom (specif. Gew. = 3,1872):

$$V_t = V_0\,(1 + 0{,}00103818\,t + 0{,}0000017114\,t^2 + 0{,}000000005447\,t^3).$$

Kopp fand für:

Wässerige Schwefelsäure (von 1,755 specif. Gew. bei 0°):

$$V = 1 + 0{,}000626\;t - 0{,}00000048836\;t^2 + 0{,}000000002795\;t^3.$$

Alkohol (specif. Gew. 0,80950; Siedepunkt 78,4°):

$$V_t = V_0\,(1 + 0{,}00104139\,t + 0{,}0000007836\,t^2 + 0{,}000000017618\,t^3)$$

(von 0 bis 79,8° gültig).

Aether (specif. Gew. 0,73658; Siedepunkt 34,9°):

$$V_t = V_0\,(1 + 0{,}00148026\,t + 0{,}00000350316\,t^2 + 0{,}000000027007\,t^3)$$

(von 0 bis 33°).

Die folgende Tabelle giebt das nach diesen Formeln berechnete Volum der beiden genannten Flüssigkeiten von 10 zu 10 Grad.

	Alkohol	Aether
0	1,00000	1,00000
10	1,01052	1,01518
20	1,02128	1,03122
30	1,03242	1,04829
40	1,04404	—
50	1,05632	—
60	1,06910	—
70	1,08278	—
80	1,09735	—

Hirn untersuchte unter starkem Drucke Alkohol bis 160°, Aether bis 120° u. s. f. und fand beispielsweise die Werthe der Constanten

für Alkohol	für Aether
$a = 0{,}00073892265$	$a = 0{,}0013489059$
$b = 0{,}00001055235$	$b = 0{,}0000065537$
$c = 0{,}000000092480842$	$c = -\,0{,}000000034490756$
$d = 0{,}00000000040413567$	$d = 0{,}0000000033772062$

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

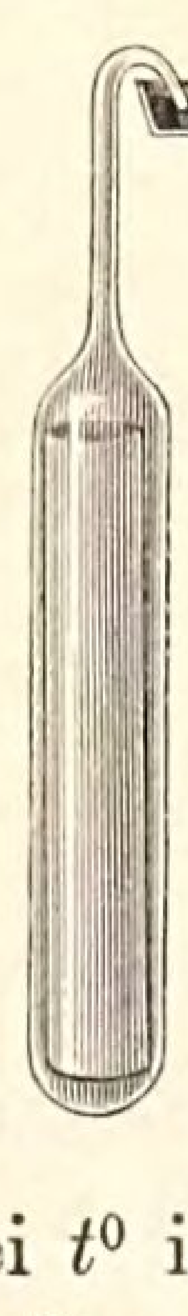
Ueber die Beziehungen der Ausdehnungen verschiedener Flüssigkeiten sind von mehreren Autoren (van der Waals, Avenarius, Heilborn, G. Jäger) theoretische Untersuchungen veröffentlicht worden, welche wir hier nicht näher besprechen können. Eine Zusammenstellung derselben findet sich in Winkelmann's Handbuch der Physik, Bd. II [2], S. 100.

24 **Bestimmung der cubischen Ausdehnung fester Körper.** Wie im §. 15 gezeigt wurde, lässt sich für solche Körper, welche sich nach allen Dimensionen gleich stark ausdehnen, die cubische Ausdehnung aus der linearen einfach durch Multiplication mit 3 berechnen. Bei jenen krystallisirten Körpern, bei denen die Ausdehnung nach den drei Dimensionen verschieden ist, müssten alle drei linearen Coëfficienten ermittelt werden.

Für diese Körper, sowie für alle jene, für welche die Bestimmung des linearen Ausdehnungscoëfficienten aus irgend einem Grunde nicht thunlich ist, muss der cubische Ausdehnungscoëfficient direct bestimmt werden. Dazu ist jede Methode geeignet, welche gestattet, die Dichte des Körpers bei zwei verschiedenen Temperaturen t und t' zu ermitteln. So z. B. hat Matthiessen die in der Tabelle auf S. 56 aufgeführten linearen Coëfficienten aus den cubischen durch Wägungen in Wasser verschiedener Temperatur bestimmt.

Für höhere Temperaturen eignen sich die Methoden mit dem Gewichtsdilatometer (Dulong und Petit) oder mit dem Scalendilatometer (Kopp). Die Methode mit dem Gewichts- oder Ausflussdilatometer besteht darin, dass man den Körper, dessen Gewicht p und dessen Volum v_t für eine bestimmte Temperatur t bekannt sein müssen, in ein röhrenförmiges Glasgefäss, dessen Volum nicht viel grösser als das des Körpers ist, einführt und letzteres dann am offenen Ende in eine dünne Capillarröhre auszieht. Die letztere wird zweckmässig umgebogen (Fig. 54). Hierauf füllt man den freien Raum mit luftfreiem Wasser oder mit Quecksilber (oder einer anderen Flüssigkeit von bekanntem Ausdehnungsgesetz) unter Vorsichtsmaassregeln (Auspumpen, Erwärmen), um alle Luft auszutreiben, bringt den Apparat auf die Temperatur t und wägt ihn. Aus diesem Gewichte und dem Gewicht des Körpers erhält man das Gewicht der mit eingeschlossenen Flüssigkeit und aus deren bekannter Dichte bei t^0 ihr Volum v'_t, mithin auch das ganze Volum $v'_t + v_t = V_t$ des Gefässes bei t^0. Erwärmt man nun auf eine höhere Temperatur t', so wird das Volum des Gefässes $= V_t\,[1 + \gamma\,(t' - t)]$, wenn γ der bekannte mittlere Ausdehnungscoëfficient des Glases für das Intervall $t' - t$ ist. Andererseits wächst das Volum des Körpers v_t auf $v_t\,[1 + k\,(t' - t)]$, wo k den gesuchten Ausdehnungscoëfficienten

Fig. 54.



bedeutet und das Volum der Flüssigkeit auf $v'_{t'}$, welches man aus deren Dichtetabelle erhält. Die Differenz zwischen der Summe dieser Volumina $v_t[1 + k(t' - t)] + v'_{t'}$ und dem nunmehrigen Volum des Gefässes $v_t[1 + \gamma(t' - t)]$ muss gleich sein dem Volum der ausgeflossenen Flüssigkeit ebenfalls bei t' Graden genommen.

Man braucht also nur den auf t' Grade erwärmten Apparat (bei Anwendung von Wasser) oder die ausgeflossene Flüssigkeit (bei Anwendung von Quecksilber) zu wägen, um alle Daten für eine Gleichung zu gewinnen, aus der sich der cubische Ausdehnungscoëfficient k berechnen lässt.

Fig. 55.



Diese Methode hat das Missliche, dass man zu jedem Versuche ein neues Dilatometer braucht, da man den festen Körper nicht herausnehmen kann, ohne das Glasgefäss zu zerbrechen. Auch ist es, falls nicht mit Quecksilber gearbeitet wird, nothwendig, zu jeder Bestimmung für eine weitere Temperatur den ganzen Apparat zu wägen, was sehr umständlich ist. Will man daher den Gang der Ausdehnung durch eine Reihe von Temperaturen verfolgen, so empfiehlt sich besser das Scalendilatometer, bei welchem die verdrängte Flüssigkeit nicht gewogen, sondern gemessen wird. Das von H. Kopp[1]) angewendete Instrument ist in Fig. 55 abgebildet.

Ein Glasröhrchen a, welches den zu untersuchenden festen Körper enthält, wird in einen etwas weiteren, unten zugeschmolzenen Glascylinder eingesetzt, und dieser, nachdem er mit einer passenden Flüssigkeit gefüllt worden ist, durch einen Kork geschlossen, in dessen Mitte ein graduirtes Glasröhrchen steckt. Man muss dabei die grösste Vorsicht anwenden, dass in dem durch den Kork abgesperrten Raume durchaus keine Luftblasen zurückbleiben.

Damit der Kork, der natürlich fehlerfrei sein muss, fest und sicher schliesse, wird er erst mit Wasser durchfeuchtet und dann in Oel getaucht, welches über 100° erwärmt ist; das Oel tritt dann durch den ganzen Kork hindurch an die Stelle des verdampfenden Wassers und macht ihn undurchdringlich für Wasser. Damit der Kork besser festsitze, ist der obere Rand des Glascylinders etwas eingezogen.

Im Uebrigen wird wie oben verfahren, nur dass an Stelle der Wägung der austretenden Flüssigkeit die Messung ihres Volums in der kalibrirten und graduirten Messröhre tritt.

Die Anwendung des Korkes bringt aber sicherlich grosse Fehlerquellen mit sich und würde man stets sicherer gehen, die Messröhre anzuschmelzen und den Körper durch das geöffnete untere Ende einzu-

1) Kopp, Ann. d. Chem. u. d. Pharm., Bd. XCIII, S. 129.

führen, worauf dasselbe ebenfalls von der Glasbläserlampe verschlossen wird.

Sehr genaue Bestimmungen nach dieser Methode (ohne Kork) hat J. Russner [1]) an einigen Körpern angestellt. Wir geben nachstehend seine Resultate:

Schwefel, geschmolzen und wieder erstarrt, 0 bis 70°:

$$v_t = v_0 (1 + 0{,}000128\, t + 0{,}00000186\, t^2 - 0{,}0000000153\, t^3);$$

Kautschuk, Handelswaare, 0 bis 75°:

$$v_t = v_0 (1 + 000662\, t + 0{,}000000242\, t^2 + 0{,}0000000073\, t^3);$$

Guttapercha, gereinigt und gewalzt, 0 bis 41°:

$$v_t = v_0 (1 + 0{,}000496\, t + 0{,}00000496\, t^2);$$

Hartgummi I, mit 18 Proc. S., 0 bis 60°:

$$v_t = v_0 (1 + 0{,}000266\, t + 0{,}0000013\, t^2);$$

Hartgummi II, mit 27 Proc. S., 0 bis 60°:

$$v_t = v_0 (1 + 0{,}000162\, t + 0{,}00000154\, t^2).$$

Hartgummisorten mit gleichem Schwefelgehalt können trotzdem verschieden grosse Ausdehnung besitzen, die sechs- bis zehnmal so gross ist als jene des Eisens. Versuche mit Paraffin ergaben eine ziemlich unregelmässige Ausdehnungscurve, wie bei einem so unhomogenen Gemische zu erwarten war. Dieselbe Methode kann nun auch im Anschluss an die Messung der Volumvermehrung durch Erhöhung der Temperatur der festen Körper für die Messung der Volumsvermehrung beim Schmelzen derselben benutzt werden. Wir berichten hierüber an späterer Stelle.

25 **Wirkung der Temperaturerhöhung auf Gase, Ausdehnung bei constantem Drucke, Ausdehnungscoëfficient der Luft.** Wir haben bei den bisherigen Betrachtungen angenommen, dass die Körper während der Temperaturerhöhung dem gewöhnlichen Luftdrucke oder auch, wie z. B. das Quecksilber im luftleeren Thermometer, gar keinem merklichen Drucke ausgesetzt seien, so dass ihrer Ausdehnung kein Hinderniss entgegenstand. In §. 16 haben wir im Vorübergehen darauf hingewiesen, dass in dem Falle, wo die Ausdehnung mit Gewalt gehindert wird, durch die Temperaturerhöhung ein ausserordentlich grosser Druck nach aussen zu Stande kommt, dem nur durch einen ebenso grossen Gegendruck das Gleichgewicht gehalten werden kann.

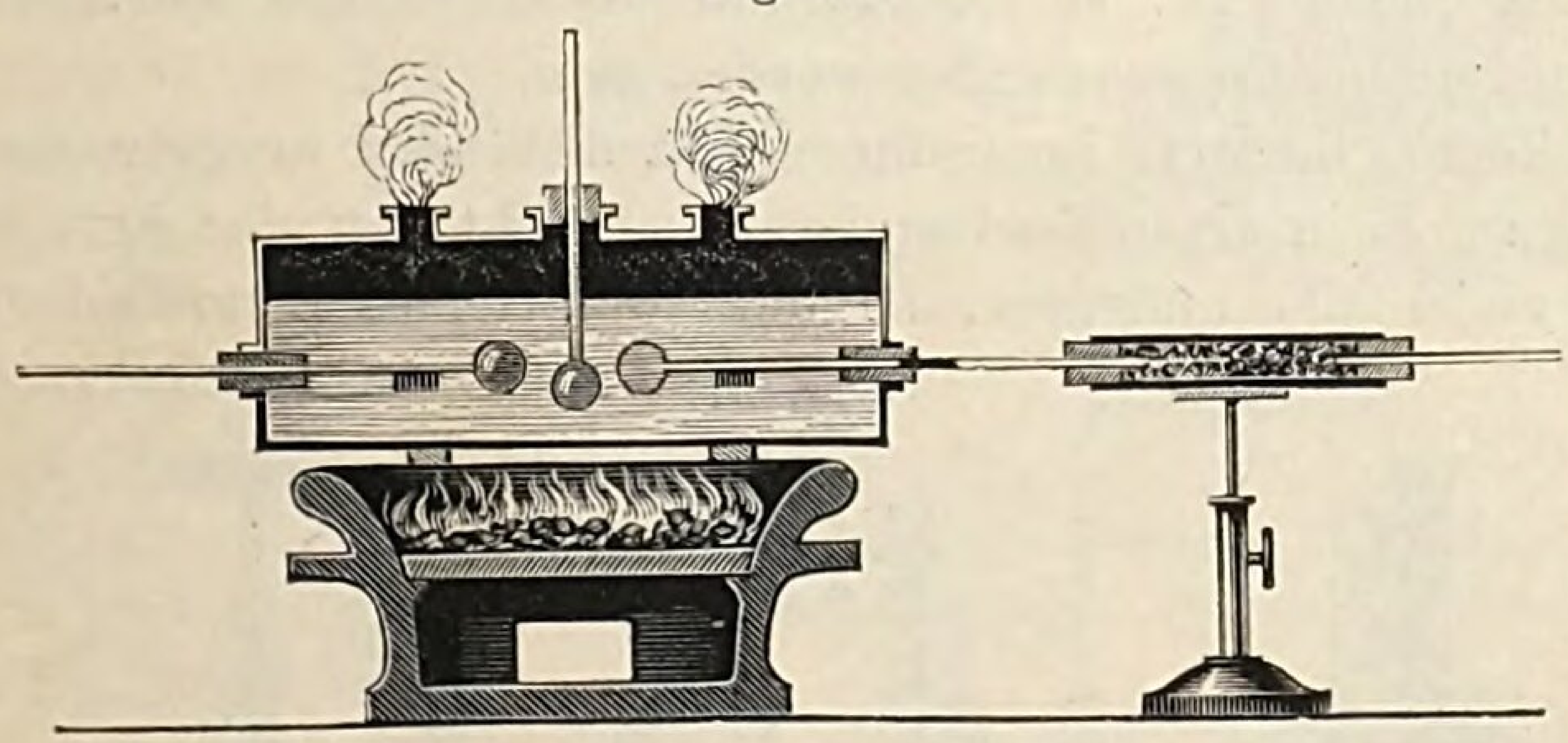
Bei den Gasen, deren Verhalten gegenüber der Temperaturerhöhung wir nun studiren wollen, kommen ebenfalls die beiden Wir-

[1]) J. Russner, „Ueber die Wärmeausdehnung des Schwefels etc.", Dissertationsschrift 1881.

kungen: Volumvermehrung und Druckvermehrung, in Betracht. Um sie getrennt beobachten und messen zu können, müssen wir das eine Mal den Druck constant erhalten, so dass nur das Volum sich ändern kann, das andere Mal das Volum constant erhalten, so dass nur der Druck verändert wird. Das erstere Verfahren wollen wir in diesem, das letztere im nächsten Paragraphen besprechen.

Die Ausdehnung der Gase bei constantem Drucke wurde, wenn wir von älteren ganz ungenauen Messungen absehen, zuerst von Gay-Lussac nach einem Verfahren untersucht, welches heute fast nur mehr historischen Werth hat. Gay-Lussac bediente sich dazu eines Dilatometers, in welchem er das trockene Gas mittelst eines Quecksilberfadens abschloss. Dasselbe bestand aus einem kugelförmigen Glasgefässe von 0,8 bis 1 cm Durchmesser mit einer 30 bis 40 cm langen, 1 bis 1,5 mm weiten angesetzten Röhre. Letztere war kalibrirt und eingetheilt und ausserdem das Verhältniss zwischen dem Volum der Kugel und dem zwischen zwei Theilstrichen der Röhre er-

Fig. 56.



mittelt. Das Verfahren stimmt also im Wesentlichen ganz mit dem für die tropfbaren Flüssigkeiten beschriebenen überein. Das Dilatometer wurde in horizontaler Lage einmal in schmelzendem Eise, dann in siedendem Wasser beobachtet und dafür gesorgt, dass der ganze durch den Quecksilberindex abgesperrte Gasraum der Temperatur des Bades ausgesetzt war.

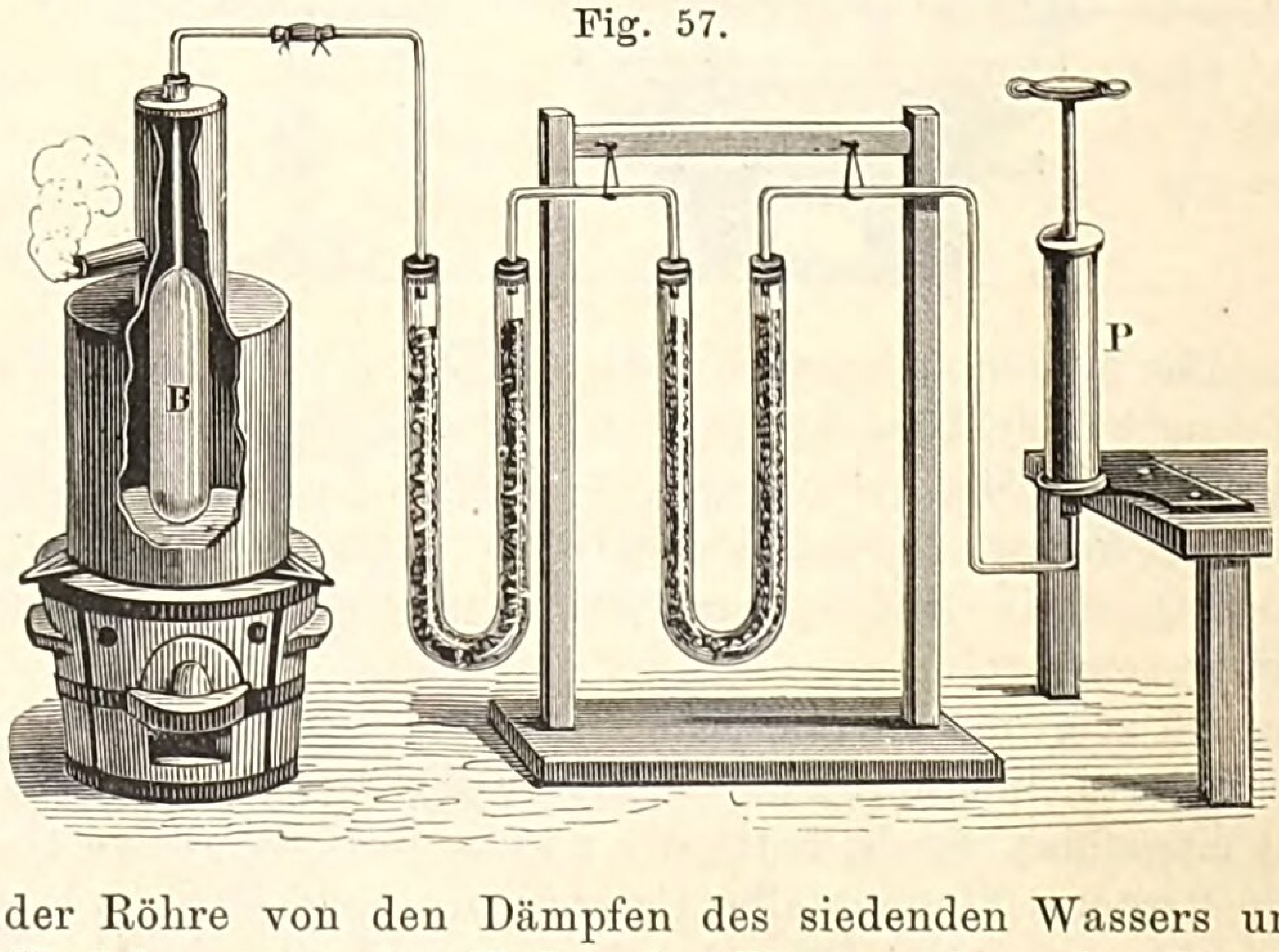
Fig. 56 zeigt den hierzu benutzten einfachen Apparat. Die vorgesetzte Chlorcalciumröhre, durch welche das Gas in den entleerten Apparat eingeführt wurde, hatte den Zweck, dasselbe zu trocknen.

Mit Berücksichtigung aller Correctionen fand Gay-Lussac für den Ausdehnungscoëfficienten der trockenen Luft sowohl als aller trockenen Gasarten den Werth 0,375, bezogen auf das Intervall 0 bis 100°. Bei einer Untersuchung, welche Rudberg über die Schmelzpunkte von Zinn, Cadmium und Blei ausführte, drängten sich ihm Zweifel über die Richtigkeit dieser für die Wissenschaft so wichtigen Constanten auf. Er suchte dieselbe nach einer anderen Methode zu bestimmen und fand statt 0,375 die Zahl 0,365.

Rudberg wandte zu seinen Versuchen eine nicht gar lange, mit einem kugelförmigen oder cylindrischen Gefässe von 6 bis 7 ccm Inhalt versehene Thermometerröhre an, welche auf der anderen Seite in eine feine Spitze ausgezogen war. Das Gefäss wird dadurch mit trockener Luft gefüllt, dass man die Spitze der Röhre mittelst eines Korkes in eine Chlorcalciumröhre steckt und sie alsdann durch die Spirituslampe erwärmt. Dadurch wird ein Theil der in dem Gefässe enthaltenen Luft ausgetrieben und diejenige Luftmenge, welche dafür beim Erkalten der Kugel wieder eintritt, ist vollkommen trocken, weil sie ja erst zwischen den Chlorcalciumstücken hindurchstreichen musste. Diese Operation wiederholte Rudberg etwa fünfzigmal, um auch die letzte Spur von Feuchtigkeit aus der Kugel zu entfernen. Statt dieser Austrocknungsmethode wendete er auch folgende an: Das Gefäss wurde, wie Fig. 57 andeutet, mit Chlorcalciumröhren und einer Luftpumpe in Verbindung gebracht, ausgepumpt und dann wieder Luft in die Kugel eingelassen, welche vorher auch durch das Chlorcalcium streichen musste. Auch diese Operation wurde gegen fünfzigmal wiederholt. Die Resultate fielen ganz gleich aus, es mochte nun die eine oder die andere Austrocknungsmethode angewendet worden sein.

Nachdem die Luft im Gefässe *B* vollständig ausgetrocknet war, wurde letzteres in einen Siedeapparat gebracht von der Art, wie dies Fig. 57 gleichfalls andeutet, so dass das Gefäss *B* und der grösste

Fig. 57.

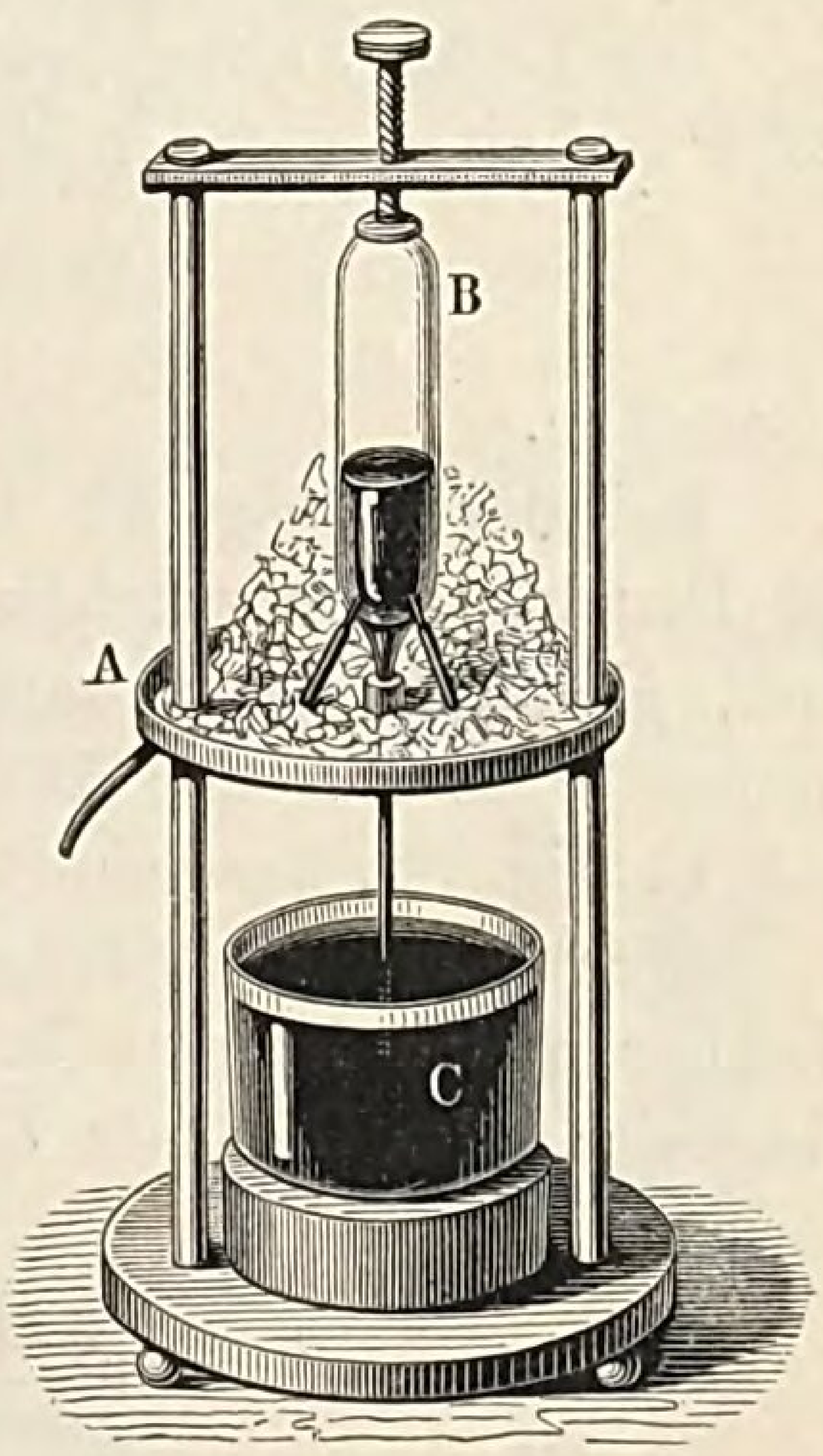


Theil der Röhre von den Dämpfen des siedenden Wassers umgeben war. Nachdem man das Sieden des Wassers fast eine Stunde lang unterhalten hatte, konnte man sicher sein, dass die Luft in der Kugel und in der Röhre wirklich die Temperatur des siedenden Wassers angenommen hatte, und nun wurde die Spitze der Röhre mit dem Löthrohre zugeschmolzen.

Nachdem das Gefäss erkaltet war, wurde es auf ein durch einen besonderen Träger gehaltenes Metallschälchen *A*, Fig. 58, gebracht.

Dieses Schälchen hatte ungefähr die Grösse und Gestalt eines Uhrglases; es hat in der Mitte eine Oeffnung, durch welche die an dem Gefässe *B* befindliche Röhre hindurchgesteckt wird, so dass die zugeschmolzene Spitze nach unten gerichtet ist. Lässt man die Spitze in ein Gefäss mit Quecksilber eintauchen, so wird, wenn man sie abbricht, das Quecksilber durch die Röhre in das Gefäss eindringen und einen Theil derselben ausfüllen, weil die Luftmenge, welche bei der Siedetemperatur das Gefäss *B* ganz ausfüllte, jetzt einen kleineren Raum einnimmt. Die noch in *B* enthaltene Luft muss aber auf 0° erkaltet werden, und dies geschieht dadurch, dass man schmelzenden Schnee auf das Schälchen bringt. In dem Maasse, als der Schnee wegschmilzt, muss neuer nachgebracht werden. War das Gefäss *B* lange genug mit dem schmelzenden Schnee in Berührung, so dass man überzeugt sein kann, es habe wirklich die Temperatur von 0° angenommen, so wird, um das Ausfliessen des Quecksilbers zu verhindern, die Spitze der Röhre noch unter dem Quecksilber mit Wachs verstopft, das Gefäss *B* auf die Wage gebracht und das Gewicht des eingedrungenen Quecksilbers bestimmt (es versteht sich, dass man schon vorher das Gewicht des leeren Gefässes bestimmt hat).

Fig. 58.



Wir wollen mit p das absolute und mit s das specifische Gewicht des eingedrungenen Quecksilbers bezeichnen, so ist das Volum desselben

$$v = \frac{p}{s}.$$

Dieses Quecksilber nimmt den Raum ein, um welchen sich die Luft, welche bei der Siedehitze das Gefäss ausfüllte, beim Erkalten bis auf 0° zusammenzog. Das Ende der Röhre wurde nun etwas umgebogen, die Spitze in ein Schälchen mit Quecksilber getaucht und durch sorgfältiges Auskochen alle Luft entfernt, so dass das Gefäss *B* beim Erkalten ganz mit Quecksilber gefüllt wurde. Nach dem Erkalten wurde es noch mit Schnee umgeben, so dass es sich mit Quecksilber von 0° füllen musste. Durch eine abermalige Wägung wird das Gewicht *P* des Quecksilbers bestimmt, welches bei 0° das ganze Gefäss ausfüllt. — Daraus ergiebt sich das Volum des ganzen Glasgefässes sammt der Röhre bis zur Spitze bei 0°

$$V = \frac{P}{s}.$$

Bei einer Temperatur von t^0, bei welcher die Spitze zugeschmolzen wurde, war aber das Volum des ganzen Glasgefässes

$$V_t = \frac{P}{s}(1 + \gamma t) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

wenn γ den Ausdehnungscoëfficienten des Glases bezeichnet.

Die Luft, welche bei t^0 den Raum V_t ausfüllte, zieht sich also, auf 0^0 erkaltet, auf den Raum

$$v' = V - v = \frac{P - p}{s}$$

zusammen.

Bei der in Fig. 58 dargestellten Stellung des Glasgefässes B ist der Druck, unter welchem die in B enthaltene, auf 0^0 erkaltete Luft steht, gleich $H' - h$, wenn H' den Barometerstand des Beobachtungsmomentes und h den Höhenunterschied der Quecksilberspiegel in B und C, Fig. 58, bezeichnet.

Wäre dieselbe Luftmasse bei 0^0 dem Druck H ausgesetzt gewesen, welcher gleich ist dem Barometerstande des Zeitpunktes, in welchem die Spitze des Gefässes B zugeschmolzen wurde, so wäre ihr Volum gewesen

$$v'' = v' \frac{H' - h}{H} = \frac{P - p}{s} \cdot \frac{H' - h}{H} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 2)$$

Das Luftquantum, welches bei t^0 das Volum V_t einnahm, zieht sich also bei unverändertem Druck auf das Volum v'' zusammen, wenn es auf 0^0 erkaltet wird. Bezeichnen wir mit α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft (auf eine Temperaturerhöhung von 1^0 bezogen), so haben wir also

$$V_t = v''(1 + \alpha t).$$

Substituirt man für V_t und v'' ihre Werthe bei (1) und (2), so ergiebt sich die Gleichung

$$P . H (1 + \gamma t) = (P - p)(H' - h)(1 + \alpha t) \quad . \; . \; . \quad 3)$$

nach welcher der Werth von α berechnet werden kann, wenn die übrigen Grössen durch das oben beschriebene Verfahren ermittelt worden sind.

Bei einem derartigen Versuche ergab sich $p = 41{,}722$ g, $P = 173{\cdot}443$ g; ferner war $H = 763{,}6$ mm, bei welchem Druck die Siedetemperatur des Wassers $100{,}13^0$ beträgt. $H = 775{,}8$ mm und $h = 38{,}1$ mm. Danach ergiebt sich

$$\alpha = 0{,}003659,$$

wenn wir für den Ausdehnungscoëfficienten des Glases den Werth 0,000025 setzen.

Die bei dieser Berechnung zu Grunde gelegten Data sind den von Rudberg selbst angestellten Beobachtungen entnommen, und zwar

sind es diejenigen, welche den grössten Werth für den Ausdehnungscoëfficienten der Luft geben. Der kleinste Werth, den er auf diese Weise gefunden hat, ist 0,3636 und das Mittel aus seinen Versuchen 0,3636 [1]).

Nach der eben beschriebenen Methode hat auch Régnault, nachdem er dieselbe noch weiter vervollkommnet und einige Fehlerquellen eliminirt hatte, eine Reihe von Bestimmungen des Ausdehnungscoëfficienten der trockenen Luft ausgeführt und im Mittel aus 14 sorgfältigen Messungen den Werth 0,0036623 erhalten. Man kann jedoch dieser Methode den principiellen Einwurf machen, dass der Druck nicht ganz constant bleibt, da er bei 0° um die aufgesaugte Quecksilbersäule geringer ist als bei 100°.

Dieser Einwurf entfällt gänzlich bei den Versuchen, welche Régnault nach der folgenden Methode angestellt hat (Fig. 59).

Fig. 59.

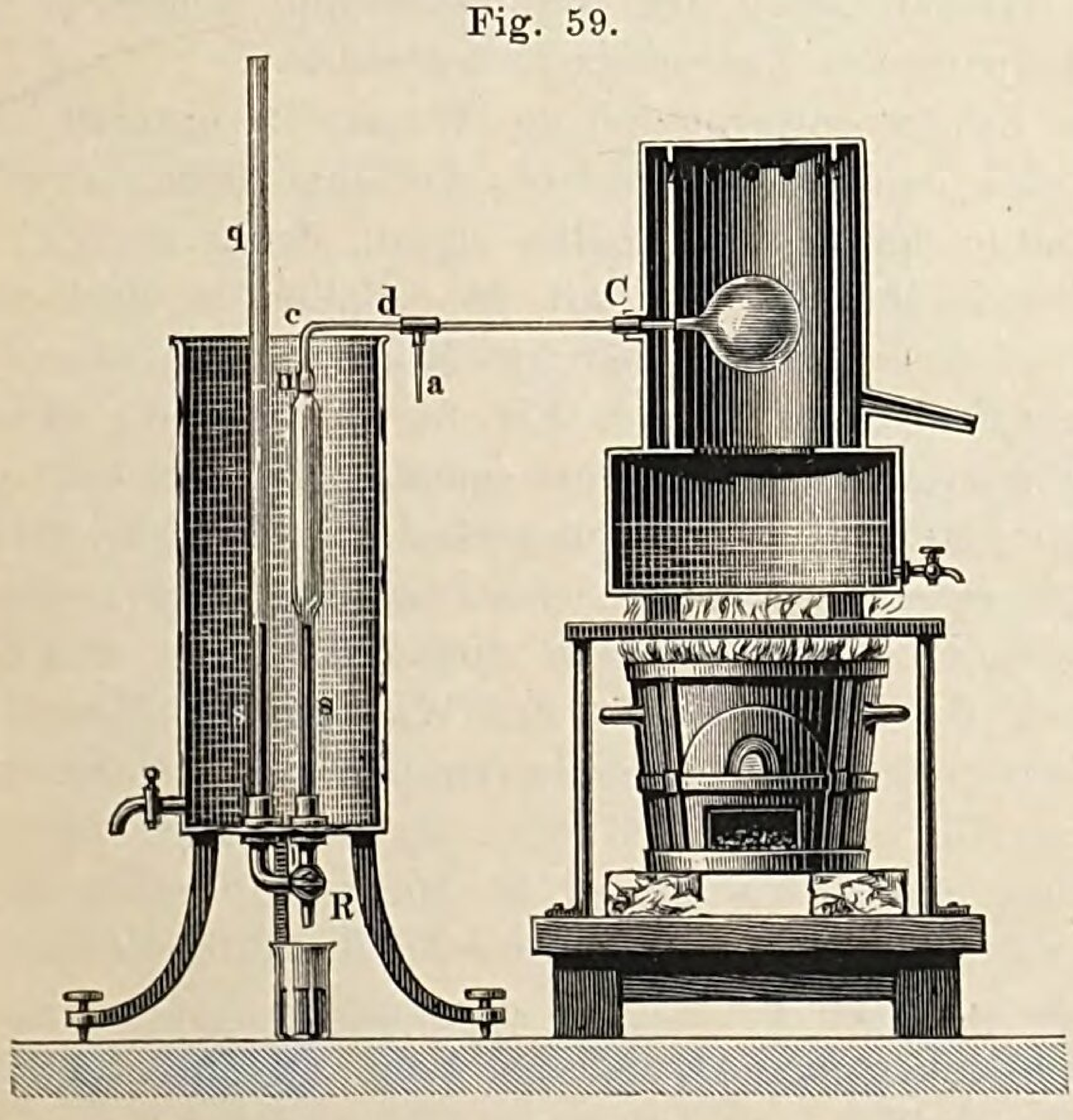


Fig. 60.

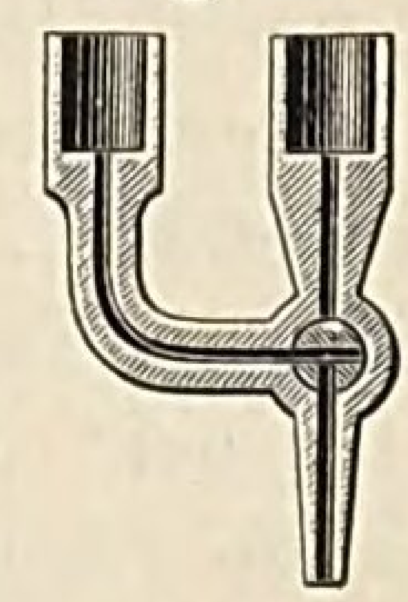


Fig. 61.

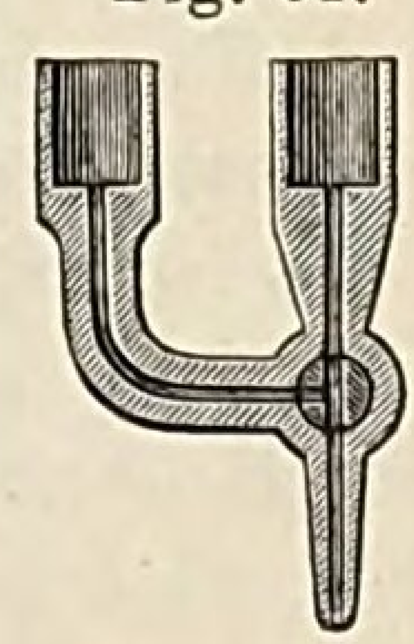
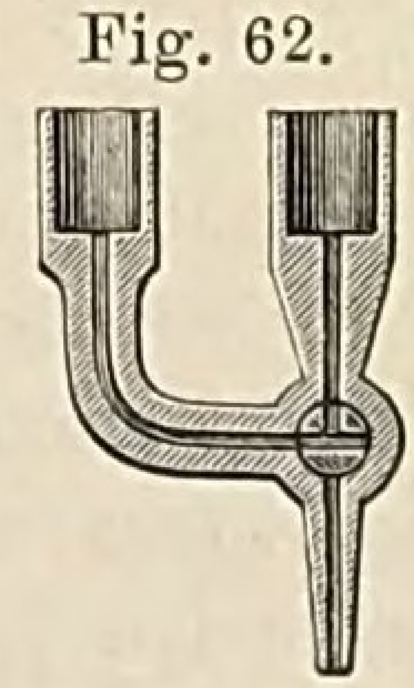


Fig. 62.



Ein Glasballon ist durch eine sehr enge Röhre *Ccn* mit dem aus zwei Röhren bestehenden Manometer *nRq* verbunden, welches bei *R* mit einem sogenannten Dreiweghahn versehen ist. Das Glasrohr *Cc* besteht aus zwei Stücken, welche bei *d* durch ein Metallrohr verbunden sind, in welchem ein seitliches Röhrchen *a* eingesetzt ist.

Um den Ballon mit trockener Luft zu füllen, wird zunächst der Hahn *R* in die Stellung der Fig. 60 gebracht, alsdann evacuirt man

[1]) Pogg. Ann., Bd. XLI.

mittelst einer mit dem Röhrchen a in Verbindung gesetzten Luftpumpe und lässt durch ein Chlorcalciumrohr wieder Luft einströmen. Ist diese Operation mehrmals wiederholt und so der Ballon mit trockener Luft gefüllt worden, so wird Quecksilber in den offenen Schenkel q des Manometers eingegossen und zuvor der Hahn R so gestellt, Fig. 62, dass beide Röhren des Instrumentes in Verbindung stehen. Der Ballon wird nun mit schmelzendem Schnee umgeben und dadurch auf 0^0 erkaltet und alsdann so viel Quecksilber in das Rohr q nachgegossen, dass es in dem Rohre links eben bis zum Merkzeichen n reicht, und sogleich das Röhrchen a vor dem Löthrohre zugeschmolzen. Das Quecksilber steht nun in beiden Schenkeln des Manometers gleich hoch, weil der obere Theil von beiden bis zum Momente des Zuschmelzens mit der äusseren Luft in Verbindung stand. Die im Ballon jetzt abgesperrte, bis auf 0^0 erkaltete Luft steht also gerade unter dem Drucke der Atmosphäre, welcher durch den Barometerstand gemessen wird, welcher in dem Momente des Zuschmelzens herrschte.

Nun wird der Schnee entfernt und das Wasser im unteren Theile des Gefässes, welches den Ballon umgiebt, bis zum Sieden erwärmt. Indem die Temperatur der Luft im Ballon steigt, dehnt sie sich aus und drückt das Quecksilber in dem mit dem Ballon in Verbindung stehenden Schenkel des Manometers herab. Man lässt nun durch abwechselnde Stellung des Hahns R nach Fig. 60 und Fig. 62 so lange Quecksilber ausfliessen, bis es in beiden communicirenden Schenkeln wiederum gleich hoch steht, so dass bei unverändertem Barometerstande die abgesperrte Luft unter demselben Drucke (dem Atmosphärendrucke) wie früher sich befindet. Man notirt in diesem Momente den Barometerstand H, und die Temperatur τ des Wassers am Manometer, welche man möglichst nahe der Umgebungstemperatur ϑ wählt. Das ganze Luftvolum zerfällt nun in drei Theile: der erste Theil wird vom Ballon eingenommen, dessen Volum bei 0^0 durch Kalibration $= V_0$ bestimmt worden war; der zweite sehr kleine Theil erfüllt die Capillarröhre bis zur Marke n, dieser betrage bei der Umgebungstemperatur v, endlich der Theil zwischen n und s, dessen Volum dadurch ermittelt wird, dass man Quecksilber von bekannter Temperatur von n bis s ausfliessen lässt und wägt. Dieses letztere Volum betrage bei 0^0 v_0'.

So lange der Ballon von Eis umgeben ist, haben wir also

im Ballon:	Luft vom Volum	V_0	bei der Temperatur	0^0,
in der Capillare:	„ „ „	v	„ „ „	ϑ.

(Die Glasausdehnung dieses Theiles kommt nicht in Betracht.)

Sobald der Ballon vom Dampfe des siedenden Wassers umgeben ist, dessen Siedetemperatur t sein mag, so haben wir

im Ballon:	Luft vom Volum	$V_0\,(1 + \gamma\, t)$	bei der Temperatur	t,
in der Capillare:	„ „ „	v	„ „ „	ϑ,
im Manometer:	„ „ „	$v_0'\,(1 + \gamma\, \tau)$	„ „ „	τ.

Man nimmt nun an, dass die Ausdehnung der Luft proportional der Temperaturerhöhung, d. h. der Ausdehnungscoëfficient per Grad α eine constante Grösse sei.

Die Luft vom Volum $V_0\,(1 + \gamma t)$ bei t^0 hätte demnach bei 0^0 das Volum $\frac{V_0\,(1 + \gamma t)}{1 + \alpha t}$

und die Luft vom Volum $v'\,(1 + \gamma \tau)$ bei τ hätte analog bei 0^0 das Volum $\frac{v'\,(1 + \gamma \tau)}{1 + \alpha \tau}$.

Diese beiden Volumina zusammen müssen aber ebenso viel betragen, als das Volum V_0 im Ballon bei 0^0 betrug, da die Luft in der Verbindungsröhre keine Aenderung in der Temperatur und im Drucke erfahren hat. Wir haben also

$$V_0 = \frac{V_0\,(1 + \gamma t)}{1 + \alpha t} + \frac{v'\,(1 + \gamma \tau)}{1 + \alpha \tau}$$

und daraus:

$$\alpha = \frac{1 + \gamma t}{t\left[1 - \frac{v'}{V_0}\,\frac{1 + \gamma \tau}{1 + \alpha \tau}\right]} - \frac{1}{t}.$$

Um aus dieser Gleichung das gesuchte α zu erhalten, verfährt man am bequemsten so, dass man im Ausdrucke $1 + \alpha \tau$ auf der rechten Seite der Gleichung zuerst nur einen genäherten Werth hierfür substituirt und dann die Gleichung nach α auflöst. Den so erhaltenen genaueren Werth substituirt man wiederum in $1 + \alpha \tau$ und kommt so successive zu dem richtigen Werthe. Sollte sich der Barometerstand oder die Umgebungstemperatur während des Versuches geändert haben, so sind noch gewisse Correctionen anzubringen resp. eine umständlichere Formel zu benutzen.

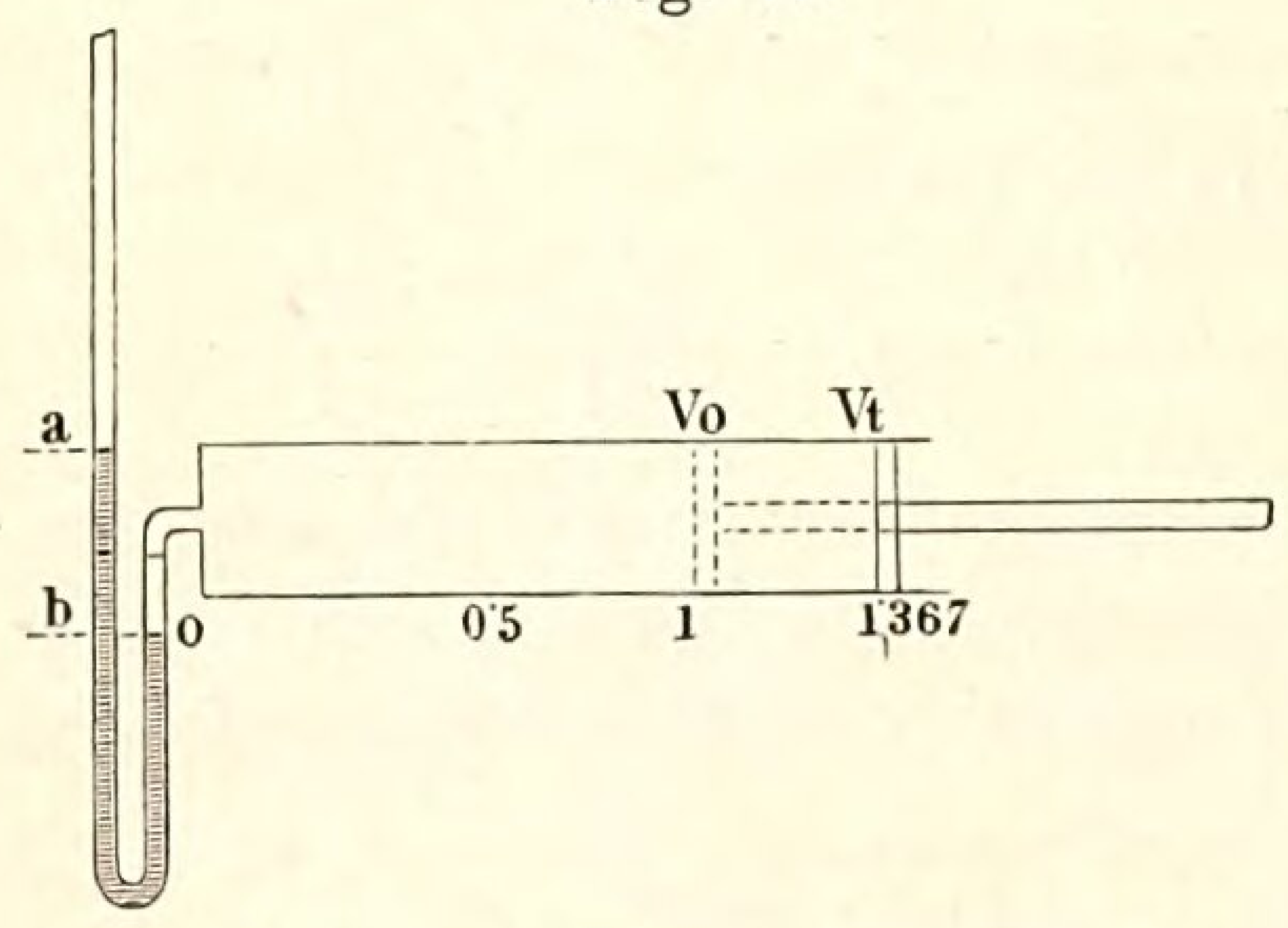
Régnault fand auf diese Weise aus vier Versuchen den Ausdehnungscoëfficienten der trockenen Luft = 0,0036706.

Druckerhöhung der Gase bei constantem Volum, Spannungscoëfficient der Luft. 26 Wir wenden uns nun zur zweiten Wirkung der Temperaturerhöhung, welche dann eintritt, wenn man die erste Wirkung, die Ausdehnung, verhindert.

Würden alle Gase dem Gesetze von Boyle-Mariotte (s. Bd. I, S. 497) strenge Folge leisten, so brauchten wir die Druckzunahme durch Erwärmung bei constantem Volum nicht erst zu untersuchen, sie wäre nämlich genau gleich der Volumzunahme bei constantem Drucke. Um dies einzusehen, beachte man das Schema Fig. 63 (a. f. S.). In der horizontalen, mit Volumtheilung versehenen Röhre sei ein Kolben ohne Reibung luftdicht verschiebbar, am anderen Ende ein Manometer eingesetzt. Bei 0^0 und Atmosphärendruck stehe der Kolben bei 1. Erwärmen wir auf 100^0, so wird derselbe nach 1,367 geschoben, da

die Ausdehnung der Luft von 0 bis 100⁰ 0,367 des Anfangsvolums beträgt. Schieben wir nun mit Gewalt den Kolben nach 1 zurück, so wird zunächst durch die Compression die Luft über 100⁰ erwärmt. Lassen wir diesen Ueberschuss über 100⁰ an die Umgebung abgeben, so haben wir schliesslich bei 100⁰ Luft vom Volum 1,367 auf das Volum 1 gebracht. Nach dem Gesetze von Boyle-Mariotte muss dann der Druck verkehrt wie das Volum sich verhalten. War demnach nach unserer Annahme der Druck zuerst = 1 Atmosphäre, so beträgt er jetzt 1,367 Atmosphären; das Manometer wird eine Zunahme um 0,367 Atmosphären zeigen. Hätten wir nun in einem zweiten Versuche den Kolben in seiner Stellung bei 1 befestigt und dann von 0⁰ auf 100⁰ erwärmt, so wäre das Endergebniss dasselbe, mithin muss auch dann bei 100⁰ die Druckzunahme 0,367 des Druckes bei 0⁰ betragen und es muss die Drucksteigerung ebenso proportional der Temperaturzunahme sein, wie es die Volumsteigerung bei constantem Drucke ist.

Fig. 63.



Ist p_0 der Druck eines Gases bei 0⁰, p_t der Druck desselben Gases bei gleichem Volum bei t^0, so nennen wir das Verhältniss

$$\frac{p_t - p_0}{p^0 t}$$

den Spannungscoëfficienten (per 1 Grad). Man nennt ihn auch manchmal den „Ausdehnungscoëfficienten bei constantem Volum“, was aber offenbar keinen Sinn hat. Man will damit sagen, es sei derjenige Werth des Ausdehnungscoëfficienten, den man unter Zugrundelegung des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes aus der Druckzunahme bei constantem Volum ableiten kann.

Insoweit also das Gesetz von Boyle-Mariotte richtig ist, ist der Spannungscoëfficient gleich dem Ausdehnungscoëfficienten. Ersteres ist aber bei manchen Gasen nur annähernd, bei vielen gar nicht der Fall. Wir werden also im Allgemeinen die beiden Coëfficienten als verschieden anzunehmen haben und deshalb den Ausdehnungscoëfficienten mit α_v, den Spannungscoëfficienten mit α_p bezeichnen.

Wir wollen nun die Versuche kennen lernen, mittelst welcher direct der Spannungscoëfficient α' für trockene Luft bestimmt wurde. Die von Rudberg, Magnus, Régnault, Jolly, Recknagel eingeschlagenen Verfahrungsweisen sind im Wesentlichen identisch und haben zu sehr nahe übereinstimmenden Werthen geführt. Der von

Régnault angewendete Apparat ist derselbe wie in Fig. 59, nur dass der Wasserbehälter als entbehrlich fortbleibt. Man füllt wiederum den Ballon mit trockener Luft, umgiebt ihn mit Eis, füllt das Manometer in beiden Röhren bis zur Marke bei n und schmilzt dann bei a zu, indem man gleichzeitig den Barometerstand B_0 notirt. Nun vertauscht man das Eis mit dem Dampfe, die Luft dehnt sich aus und drückt das Quecksilber im kürzeren Schenkel hinunter. Man füllt sodann in den längeren Schenkel mehr Quecksilber nach, bis der Ueberdruck die Luft wiederum auf das frühere Volum comprimirt hat, so dass also das Quecksilber im linken Schenkel wieder an der Marke n steht.

Man notirt neuerdings den Barometerstand und die Ueberhöhe des Quecksilbers im offenen Schenkel, welche (auf 0^0 reducirt) zusammen den neuen Druck ausmachen. Wir bezeichnen mit:

V_0 das Volum des Ballons bei 0^0,
v das Volum der Capillarröhre bei der Umgebungstemperatur,
γ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases,
t die Siedetemperatur,
ϑ die Umgebungstemperatur, zugleich Temperatur der Luft in der Capillarröhre,
H_0 den Druck, während sich der Ballon im Eise befindet,
H_t den " " " " " " Dampfe befindet,
α_v den Ausdehnungscoëfficienten der Luft,
α_p den zu suchenden Spannungscoëfficienten der Luft.

Die Rechnung ist diesmal weniger einfach, weil die in der Capillarröhre enthaltene Luft diesmal nicht am Anfange und am Ende in gleichem Zustande sich befindet. Sie hat am Anfange den Druck H_0, am Ende den Druck H_t, ist also dichter. Es ist eben ein kleiner Theil Luft aus dem Ballon in die Capillare übergetreten und entgeht dort der Erwärmung auf t^0. Wir müssen daher berechnen, wie gross das Volum der in der Capillare enthaltenen Luft am Anfange und am Ende wäre, wenn wir sie derselben Temperatur, wie der Ballon hatte, ausgesetzt hätten. Die Glasausdehnung der Capillarröhre kommt dabei nicht in Betracht und hätte auch bei wechselnder Umgebungstemperatur gar keinen merklichen Einfluss.

Wir haben also, während der Ballon im Eise ist:

im Ballon: ein Volum $= V_0$ bei der Temperatur 0^0,

in der Capillare: " " $= v$ bei ϑ^0, das macht $\frac{v}{1+\alpha_v\vartheta}$ bei 0^0.

Das Gesammtvolum der Luft bei 0^0 ist also $= V_0 + \frac{v}{1+\alpha_v\vartheta}$, der zugehörige Druck ist H_0.

Wir haben dann, während der Ballon im Dampfe ist, wegen der Ausdehnung des Glases

im Ballon: ein Volum $= V_0\,(1 + \gamma t)$ bei der Temperatur t^0,

in der Capillare: „ „ $= v$ bei ϑ^0, das macht $\dfrac{v\,(1 + \alpha_v t)}{1 + \alpha_v \vartheta}$ bei t^0.

Das Gesammtvolum der Luft bei t^0 würde also betragen

$$V_0\,(1 + \gamma t) + v\,\frac{1 + \alpha_v t}{1 + \alpha_v \vartheta},$$

der zugehörige Druck ist H_t.

Nun sollen wir aber die Drucke bei gleichem Volum vergleichen, wir müssen daher jenen Druck H'_t berechnen, welcher eintreten würde, wenn wir das Volum

$$V_0\,(1 + \gamma t) + v\,\frac{1 + \alpha_v t}{1 + \alpha_v \vartheta}$$

auf das frühere Volum

$$V_0 + \frac{v}{1 + \alpha_v \vartheta}$$

comprimiren würden.

Dazu benöthigen wir das Mariotte'sche Gesetz, welches wir nicht als richtig voraussetzen dürfen, da wir ja eben unabhängig von demselben den Spannungscoëfficienten bestimmen wollen. Es handelt sich jedoch hier nur um eine kleine Correction, da das neue Volum nur sehr wenig von dem früheren verschieden ist, und für diesen Zweck ist das Mariotte'sche Gesetz jedenfalls richtig genug, so dass bei seiner Annahme kein merklicher Fehler entstehen kann. Wir finden demnach

$$H'_t = \frac{\left[V_0\,(1 + \gamma t) + v\,\dfrac{1 + \alpha_v t}{1 + \alpha_v \vartheta}\right]}{V_0 + \dfrac{v}{1 + \alpha_v \vartheta}}\,.$$

Indem wir nun annehmen, dass die Drucksteigerung der Temperaturzunahme proportional sei, setzen wir für den Spannungscoëfficienten α_p die Gleichung an:

$$H'_t = H_0\,(1 + \alpha_p t),$$

also

$$1 + \alpha_p t = \frac{H'_t}{H_0} = \frac{H_t\left[V_0\,(1 + \gamma t) + v \cdot \dfrac{1 + \alpha_v t}{1 + \alpha_v \vartheta}\right]}{H_0\left[V_0 + \dfrac{v}{1 + \alpha_v \vartheta}\right]} \quad . \quad . \quad 1)$$

mithin

$$\alpha_p = \frac{H_t\left[V_0\,(1 + \gamma t) + v \cdot \dfrac{1 + \alpha_v t}{1 + \alpha_v \vartheta}\right]}{t\,.\,H_0\left[V_0 + \dfrac{v}{1 + \alpha_v \vartheta}\right]} - \frac{1}{t}$$

$$\alpha_p = \frac{H_t\left[1 + \gamma t + \dfrac{v}{V_0}\,(1 + \alpha_v\,[t - \vartheta])\right]}{t\,.\,H_0\left[1 + \dfrac{v}{V_0} \cdot \dfrac{1}{1 + \alpha_v \vartheta}\right]} - \frac{1}{t}.$$

Sollte der Ausdehnungscoëfficient α_v noch nicht genau bekannt sein, so könnte man ohne merklichen Fehler auch einen genäherten Werth dafür einsetzen, da der Factor $\frac{v}{V_0}$ in den Versuchen stets sehr klein gemacht wird.

Man kann den Versuch auch in der abgeänderten Weise anstellen, dass man, während der Ballon im Dampfe ist, das Gleichgewicht mit dem Atmosphärendrucke herstellt, dann, während der Ballon auf 0^0 abgekühlt wird, Quecksilber aus dem Manometer ausfliessen lässt, bis es im linken Schenkel wieder genau an die Marke reicht, wobei es dann im rechten Schenkel tiefer steht. Die Differenz der Höhen kommt dann vom Luftdrucke in Abzug. Im Uebrigen ist die Rechnung eine ganz analoge.

Die von den oben genannten Physikern erhaltenen Werthe für den Spannungscoëfficienten der Luft sind folgende:

Rudberg aus vier Versuchen mit einem Glasgefässe	0,0036457
Magnus aus acht Versuchen mit vier verschiedenen Glasgefässen	0,0036678
Régnault aus 14 Versuchen der ersten Art . .	0,0036679
Régnault aus 6 Versuchen der zweiten Art . .	0,0036645
Recknagel aus 8 Bestimmungen	0,0036681
Jolly aus 20 Versuchen	0,00366957

± 0,00000309 als wahrscheinlichem Fehler.

Mendelejeff hat an den Messungsresultaten noch Correctionen wegen der geographischen Breite und der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers angebracht, wodurch die Uebereinstimmung noch besser wird. Er erhielt aus den Messungen von

Magnus	0,0036700
Régnault	36694
Jolly	36702
Mittel . .	0,0036698

Man kann daher wohl mit Sicherheit den Spannungscoëfficienten für Luft bei gewöhnlichem Drucke

$$\alpha_p = 0{,}0036698 = \frac{1}{272{,}49}$$

setzen, welcher Werth mit dem oben für den Ausdehnungscoëfficienten mitgetheilten

$$\alpha_v = 0{,}0036706 = \frac{1}{272{,}44}$$

so nahe übereinstimmt, dass man in den allermeisten Fällen für beide den gemeinschaftlichen Werth

$$\alpha_p = \alpha_v = 0{,}00367 = \frac{1}{272{,}5}$$

benutzen darf.

Die angeführten Werthe beziehen sich auf einen Anfangsdruck bei 0° ungefähr = 760 mm. Régnault hat gezeigt, dass beide Coëfficienten bei steigendem Drucke ein wenig zunehmen. Die folgende Tabelle lässt dies erkennen:

Ausdehnungscoëfficient der Luft		Spannungscoëfficient der Luft	
Druck mm	α_v	Druck (bei 0°) mm	α_p
760	0,0036706	109,72	0,0036482
2 525	0,0036944	375,23	0,0036572
5 000	0,0037320	1678,40	0,0036760
11 000	0,0038036	2144,18	0,0036894
13 000	0,0038243	3655,56	0,0037091

27 **Ausdehnungs- und Spannungscoëfficient anderer Gase. Gesetz von Gay-Lussac (Dalton, Charles).** Dalton veröffentlichte zuerst (1801) den Satz, dass alle Gase bei gleicher Temperaturerhöhung gleiche Ausdehnung erfahren. Gay-Lussac veröffentlichte (1802), unabhängig von Dalton, denselben Satz, bezeichnete aber als eigentlichen Entdecker desselben Charles, den Erfinder des Wasserstoffluftballons, der schon um 1787 denselben ausgesprochen habe. Gegenwärtig wird dieser Satz gewöhnlich als das Gesetz von Gay-Lussac bezeichnet.

Um diesen Satz zu prüfen, wurden sowohl Ausdehnungs- als Spannungscoëfficienten der wichtigsten Gase von mehreren Physikern bestimmt. Folgende Tabelle enthält solche Bestimmungen, wobei der Druck nahe 1 Atmosphäre, das Temperaturintervall von 0 bis 100° genommen wurde.

Name der Gase	Ausdehnungs-coëfficient α_v	Spannungscoëfficient α_p		
	Régnault	Régnault	Magnus	Jolly
Wasserstoff	0,0036613	0,0036678	0,00365937	0,0036562
Stickstoff	—	0,0036682	—	0,0036677
Luft	0,0036706	0,0036645	0,0036678	0,0036695
Sauerstoff	—	—	—	0,0036743
Stickoxydul	0,0037195	0,0036759	—	0,0037067
Kohlenoxydul	0,0036688	0,0036667	—	—
Kohlensäure	0,0037099	0,0036871	0,00369367	0,0037060
Cyan	0,0038767	0,0038290	—	—
Schweflige Säure . .	0,0039028	0,0038453	0,00385911	—
Chlorwasserstoff . . .	—	0,0036812	—	—

Schon die in dieser Tabelle aufgeführten Zahlenwerthe zeigen, dass der Satz von Gay-Lussac nicht strenge gültig ist. Nachdem es in den letzten Tagen des Jahres 1877, wie wir später mittheilen werden, gelungen ist, auch die bis dahin als permanent, d. h. uncondensirbar, betrachteten Gase mit alleiniger Ausnahme des Wasserstoffs durch Druck und Abkühlung in tropfbare Flüssigkeiten zu verwandeln, lässt sich der bisher beibehaltene Unterschied zwischen Gas und überhitztem Dampf nicht mehr festhalten. Wir sind daher ebenso berechtigt, von Wassergas, Alkoholgas, Aethergas etc. zu sprechen, wie von Kohlensäuregas und Sauerstoffgas.

Wie wir später mittheilen werden, gilt für alle Gase, wenn man sich denjenigen Werthen des Druckes und der Temperatur nähert, bei welchen ihre Verflüssigung eintritt, das Gay-Lussac'sche Gesetz, sowie das von Boyle-Mariotte, auch nicht mehr annähernd. Dagegen scheinen beide Gesetze desto genauer zu gelten, je höher man die Temperatur und je niedriger man den Druck eines Gases wählt.

Solche Gase, von welchen man sich vorstellt, dass sie diesen Grenzzustand erreicht haben, wo beide Gesetze genaue Geltung haben, werden vielfach vollkommene Gase genannt. Dem vollkommenen Gaszustande kommen schon bei gewöhnlichen Werthen des Druckes und der Temperatur sehr nahe: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd und Kohlenoxyd, sowie deren Mischungen, also auch die Luft. Für diese Gase kann man daher bei fast allen praktischen Rechnungen die beiden Gesetze von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac als gültig annehmen, also auch die beiden Coëfficienten α_v und α_p einander gleich setzen und dafür α schreiben.

Bedeuten also v_t und $v_{t'}$ die Volumina eines Quantums eines vollkommenen Gases beim selben Drucke,
ferner p_t und $p_{t'}$ die Drucke eines Quantums eines vollkommenen Gases beim selben Volum,

für die Temperaturen t und t' der Celsiusscala, so gelten für dasselbe die Proportionen

$$v_t : v_{t'} = (1 + \alpha t) : (1 + \alpha t')$$

und

$$p_t : p_{t'} = (1 + \alpha t) : (1 + \alpha t')$$

oder, indem man die Glieder auf den rechten Seiten durch α dividirt,

$$v_t : v_{t'} = \left(\frac{1}{\alpha} + t\right) : \left(\frac{1}{\alpha} + t'\right)$$

und

$$p_t : p_{t'} = \left(\frac{1}{\alpha} + t\right) : \left(\frac{1}{\alpha} + t'\right).$$

Setzt man für α den Werth $0{,}00367 = \frac{1}{272{,}5}$, so kommt

$$v_t : v_{t'} = (272{,}5 + t) : (272{,}5 + t')$$

und

$$p_t : p_{t'} = (272{,}5 + t) : (272{,}5 + t').$$

Diese beiden Proportionen führen, in Worte übersetzt, zu folgenden höchst interessanten Sätzen:

I. Zählt man die Temperaturgrade, statt vom Schmelzpunkte des Eises an, von einem um 272,5 Celsiusgrade tiefer liegenden Punkte, so sind (bei gleichbleibendem Druck) die Volumina eines (vollkommenen) Gases den so bestimmten Temperaturen direct proportional.

II. Ebenso sind bei gleichbleibendem Volum die Drucke des Gases den so bestimmten Temperaturen direct proportional.

Alle auf den Druck und das Volum der Gase bezüglichen Rechnungen gewinnen daher sehr an Einfachheit, wenn man den Nullpunkt um 272,5 Grade tiefer verlegt. Wir können dies um so eher thun, als die Wahl des Nullpunktes beim Schmelzpunkte des Eises eine ganz willkürliche, theoretisch durch nichts gerechtfertigte war.

Man ist übereingekommen, diesen nach der gewöhnlichen Celsiusscala bei — 272,5 gelegenen Nullpunkt den absoluten Nullpunkt und die von dort an gerechnete Temperatur die absolute Temperatur zu nennen. Zur Unterscheidung bezeichnet man dieselbe gewöhnlich mit T. Es ist also $T = t + 272{,}5$. Viele Physiker setzen diese Zahl abgekürzt gleich 273, andere nehmen dafür 274 oder 275, weil sich bei abnehmendem Drucke α_p dem Werthe $0{,}003642 = \frac{1}{274{,}6}$ nähert.

Die Beziehungen zwischen Volum und absoluter Temperatur, sowie zwischen Druck und absoluter Temperatur, sind daher folgende:

$$v_T : v_{T'} = T : T' \quad \text{und} \quad p_T : p_{T'} = T : T'$$

oder

$$\frac{v_T}{T} = \frac{v_{T'}}{T'} \quad \text{und} \quad \frac{p_T}{T} = \frac{p_{T'}}{T}$$

d. h. in Worten:

I. So lange der Druck eines Gasquantums gleich bleibt, ist auch das Verhältniss zwischen Volum und absoluter Temperatur stets dasselbe.

II. So lange das Volum eines Gasquantums sich nicht ändert, bleibt auch das Verhältniss zwischen Druck und absoluter Temperatur dasselbe.

Am bequemsten fasst man diese Beziehungen in eine Gleichung zusammen und erhält dadurch das sogenannte „vereinigte Gesetz von Boyle-Mariotte und Gay-Lussac.“

Wir kommen dazu auf folgende Weise. Es bedeute:

v das Volum eines Gasquantums beim Drucke p und der absoluten Temperatur T. v' das Volum desselben Gasquantums beim Drucke p' und der absoluten Temperatur T'.

Wir berechnen nun v' aus v. Zuerst reduciren wir das Volum v von der Temperatur T auf das Volum bei T', indem wir die Proportion ansetzen:

$$v : x = T : T',$$

woraus

$$x = \frac{v\,T'}{T}$$

kommt. Das so erhaltene Volum reduciren wir nun noch auf den Druck p', indem wir dem Boyle-Mariotte'chen Gesetze gemäss die verkehrte Proportion ansetzen:

$$\frac{v\,T'}{T} : v' = p' : p,$$

woraus

$$v' = v\,\frac{T'}{T} \cdot \frac{p}{p'}$$

folgt, oder am übersichtlichsten:

$$\frac{vp}{T} = \frac{v'p'}{T'} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1\text{a)}$$

Diese Gleichung lautet in Worten: Wenn sich das Volum, der Druck und die Temperatur eines Gasquantums wie immer ändern, so bleibt doch das Verhältniss zwischen dem Producte aus Volum und Druck einerseits und der absoluten Temperatur andererseits eine unveränderliche Grösse. Man schreibt daher auch, indem man mit R eine constante Grösse bezeichnet, das vereinigte Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz in der Form:

$$\frac{vp}{T} = R \quad \text{oder:} \quad vp = RT \quad \ldots\ldots \quad 1\text{b)}$$

oder, wenn man statt der absoluten Temperatur T die Celsiustemperatur t einführen will, indem man $\frac{1}{\alpha} = 273{,}5$ mit a bezeichnet:

$$vp = R\,(a + t) \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1\text{c)}$$

Die Constante R ist für verschiedene Gase verschieden. Für 1 kg Luft beträgt sie $R = 29,3$, wenn man das Volum nach Cubikmetern, den Druck nach Kilogrammen pro Quadratmeter rechnet. Es ergiebt sich dies aus Folgendem: 1 cbm Luft von 0° und 760 mm Druck wiegt 1,293 kg. Die Celsiustemperatur 0° ist = 272,5° absoluter Temperatur. Der Druck 760 mm ist gleich 76 . 13,596 g = 1,0333 kg pro Quadratcentimeter. Mithin ist

$$R = \frac{10333}{1,293 \cdot 272,5} = 29,3.$$

28 **Darstellung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes durch ein System isothermischer Curven oder eine Temperaturfläche.** Man denke sich eine cylindrische Röhre AB von der Länge der Abscissenaxe in Fig. 64, welche bei A verschlossen, bei B ursprünglich offen ist. Die in der Röhre enthaltene Luft habe Null Grad und stehe unter dem Drucke Eins (z. B. einer Atmosphäre). Es sei (etwa durch Einlagern in Eis) dafür Sorge getragen, dass die Temperatur dieser Luft stets auf 0° erhalten werde. Wir schieben dann einen luftdichten Kolben von der rechten Seite her in die Röhre hinein. Im Momente der Compression steigen Temperatur und Druck. Nachdem aber die Temperatur wieder auf 0° gesunken, bleibt ein höherer Druck bestehen. Wir zeichnen nun eine Curve über der Abscissenaxe, indem wir als Abscissenwerthe das jeweilige Volum der abgesperrten Luft, als Ordinaten die zugehörigen Drucke auftragen. Wählen wir z. B. den Maassstab so, dass dem Druck Eins die Ordinatenhöhe 1 cm entspricht, so wird der Stellung des Kolbens in C, wo das Volum = 0,5 geworden ist, die Ordinate 2 cm, der Stellung des Kolbens D, wo das Volum nur mehr 0,2 beträgt, die Ordinate 5 cm entsprechen etc. Die Gleichung der so erhaltenen Curve MM' ist gegeben durch

$$xy = pv = R\,(a + t), \text{ wo } t = 0 \text{ zu setzen ist.}$$

Da R und a Constanten sind, so bleibt, so lange die Temperatur t anhält, der ganze Ausdruck $R\,(a + t)$ constant und die Gleichung repräsentirt eine gleichseitige Hyperbel, deren Axen um 45° gegen das Coordinatensystem geneigt sind.

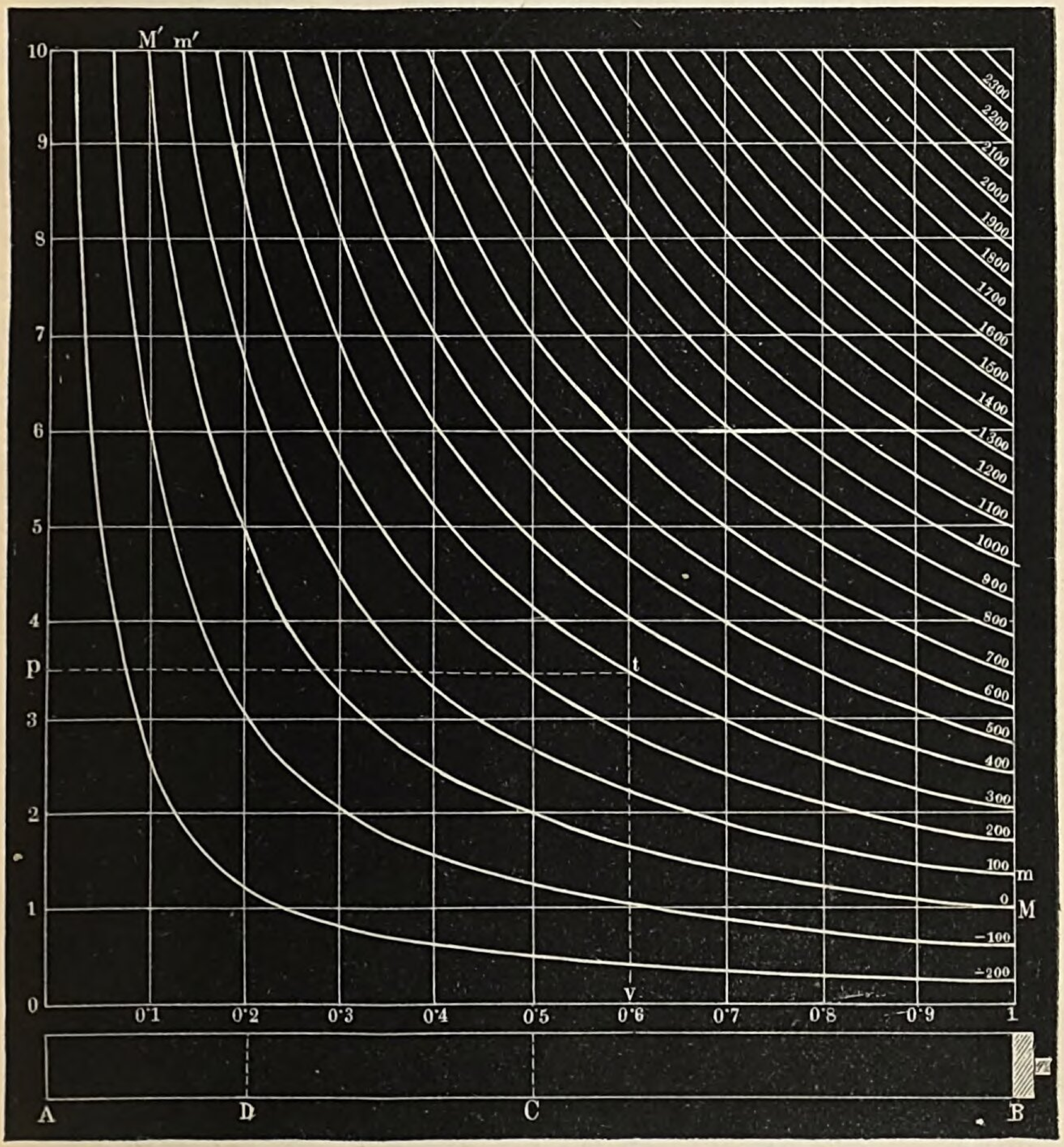
Nun denken wir uns den Kolben in die Stellung B zurückgebracht, die ganze Röhre auf 100° erwärmt und bei dieser Temperatur erhalten. Der Anfangsdruck, früher = 1, wird dadurch 1,367, die Ordinate über dem Punkte 1 wird also gleich 1,367 cm und reicht nun bis m. Schieben wir jetzt den Kolben in die Röhre hinein, so werden (nach Wiederherstellung der Temperatur 100) die Drucke wiederum verkehrt wie die Volumina sich verhalten, die Ordinaten gehören dann der Curve mm' an, deren Gleichung

$$xy = pv = R\,(a + 100),$$

also ebenfalls eine gleichseitige Hyperbel ist.

Wiederholen wir dieses Verfahren, indem wir nach und nach die Temperatur immer um gleiche Intervalle steigen lassen, so erhalten wir das in Fig. 63 gezeichnete System von Curven. Da jede dieser Curven durch die Coordinaten aller ihrer Punkte den Druck und das Volum der Luft für ein und dieselbe Temperatur darstellt, so heisst man sie isothermische Curven oder Isothermen. Dabei ist angenommen,

Fig. 64.



dass sich die Luft wie ein vollkommenes Gas verhalte; die Abweichungen derselben sind in der That so klein, dass sie bei dem gewählten Maassstabe und innerhalb der Grenzen der Zeichnung nicht sichtbar gemacht werden könnten, da die Curven durch diese Abweichungen kaum um ihre eigene Dicke verschoben erscheinen würden.

Ein solches System von Isothermen, welches natürlich bei Wahl eines grösseren Maassstabes statt in Intervallen von je 100 Graden auch von 10 zu 10 oder von 1 zu 1 Grad gezeichnet werden könnte, gewährt nicht allein einen Ueberblick über den Zusammenhang zwischen den drei Grössen Volum, Druck, Temperatur, sondern es gestattet auch, Rechnungsoperationen durch Construction auszuführen; z. B.:

I. Ein Liter Luft von 0^0 und 1 Atmosphäre Druck werde auf 600 ccm zusammengepresst und auf 300^0 erhitzt, wie gross wird ihr Druck geworden sein? Wir gehen der Isotherme für 300^0 nach, bis wir senkrecht über dem Abscissenpunkte 0,6 angekommen sind und finden dort bei t die Ordinatenhöhe $3^1/_2$ Atmosphären als den gesuchten Druck.

II. Dieselbe Luft werde noch weiter bis auf einen Druck von 6 Atmosphären comprimirt, wie gross wird ihr jetziges Volum sein, wenn ihre Temperatur 300^0 geblieben ist?

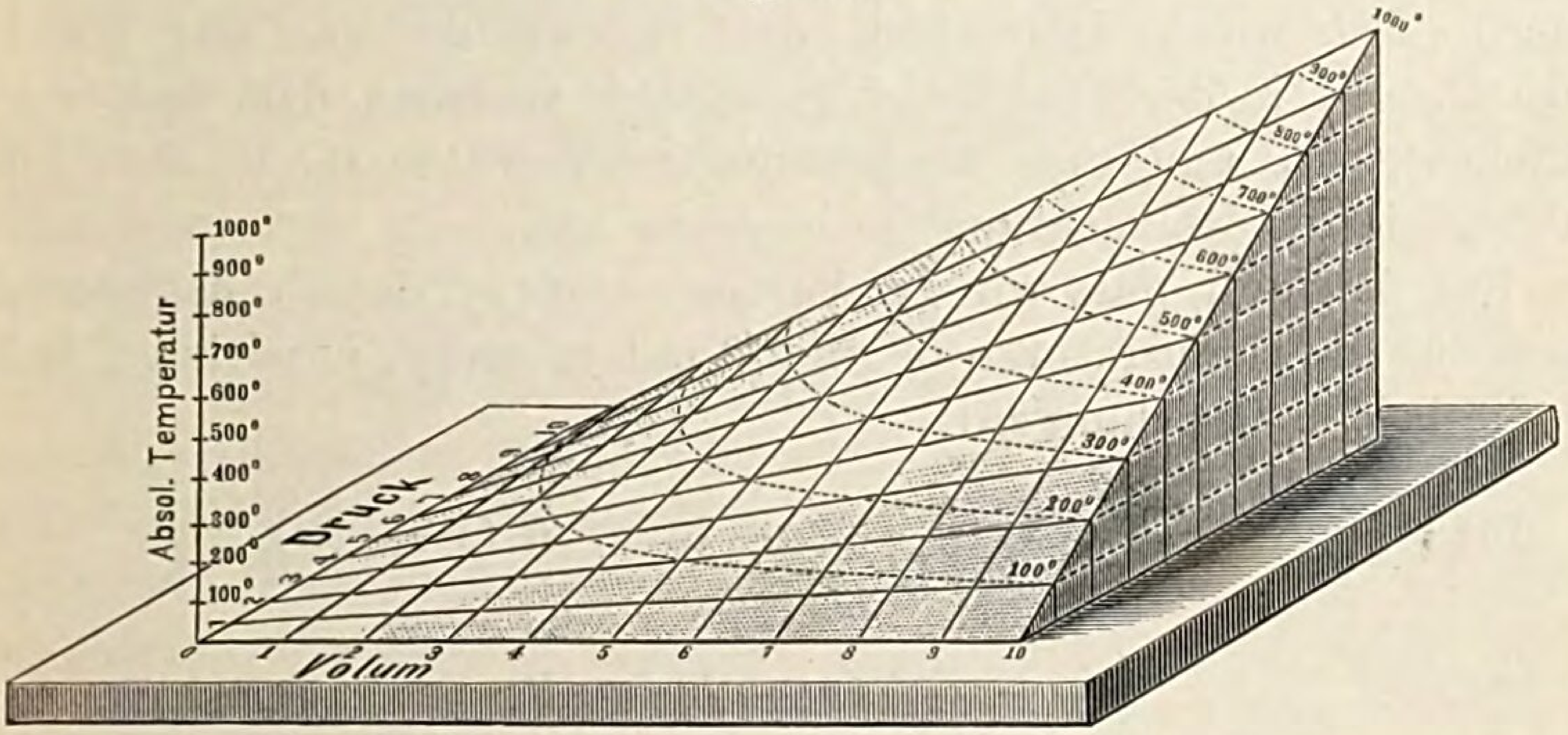
Wir steigen vom Punkte t der Isotherme entlang hinauf bis zur Ordinatenhöhe 6 und finden die zugehörige Abscisse = 0·35, was also 350 ccm für das Volum giebt.

III. Diese Luft werde ohne Volumänderung abgekühlt, bis ihr Druck von 6 auf 5 Atmosphären verringert ist, wie weit muss dabei ihre Temperatur gesunken sein? Wir verlassen die Isotherme 300 beim Punkte $y = 6$, $x = 0{,}35$ und steigen herab bis $y = 5$, $x = 0{,}35$. Der dortige Punkt liegt auf der Isotherme 200, also ist 200^0 die gesuchte Temperatur.

Das System isothermischer Curven (Fig. 64) ist noch nicht die vollkommenste Darstellung des Gesetzes von Mariotte-Gay-Lussac. Da wir drei veränderliche Grössen, Volum, Druck und Temperatur, haben, von welchen der Zustand des Gases abhängt, so sollten wir auch drei Coordinaten zu deren Darstellung verwenden können, d. h. wir sollten das Gesetz durch eine Fläche im Raume darstellen. In Fig. 65 ist eine solche Fläche perspectivisch dargestellt. Vom Anfangspunkte des Raumcoordinatensystemes geht die Abscisse, das Volum darstellend, nach rechts, die Druckcoordinate nach rückwärts, die Temperaturcoordinate senkrecht in die Höhe. Die Temperaturen sind vom absoluten Nullpunkte an um je 100^0 fortschreitend aufgetragen. Der jeweilige Zustand eines Gases ist durch einen Punkt der krummen Fläche (Temperaturfläche genannt) charakterisirt. Sowie auf der Erdoberfläche ein Punkt des Terrains durch seine geographische Länge, Breite und Seehöhe festgelegt ist, so hier der Gaszustand durch Volum, Druck und Temperatur. Eine mit der Volumaxe parallele, senkrechte Ebene schneidet die Fläche in einer schiefen Geraden, welche die Ausdehnung bei constantem Drucke darstellt. Eine mit der Druckaxe parallele, senkrecht stehende Ebene schneidet die Fläche ebenfalls in einer schiefen Geraden, welche die Drucksteigerung mit der Temperatur

bei constantem Volum darstellt. Durch die Fläche gelegte Horizontalebenen schneiden dieselbe in Hyperbeln, welche den Isothermen entsprechen und denen auf einem Terrainrelief die Isohypsen analog sein würden. Sie stellen das Gesetz von Mariotte vor, wobei die Temperatur als constant betrachtet wird. Durch die Projection dieser

Fig. 65.



Isothermen auf die Basis entsteht die Zeichnung in Fig. 64 (nur mit dem Unterschiede, dass daselbst die Isothermen den Celsiustemperaturen, hier den absoluten Temperaturen entsprechen). Die Fig. 64 ist daher das Analogon einer Isohypsenkarte, welche durch die Projection des mit Isohypsen überzogenen Terrainreliefs entstanden gedacht werden kann. Diese Art der Darstellung hat insbesondere Werth zur Darstellung der complicirteren Verhältnisse, denen wir später bei der Aenderung der Aggregatzustände begegnen werden.

Abweichungen vom Gesetz von Mariotte-Gay-Lussac. Theorie von van der Waals. Die im vorigen Paragraphen abgeleitete Formel 29

$$vp = R\,(1 + \alpha t)$$

gilt für die Gase nicht ganz genau; für die Mehrzahl derselben zeigen sich mehr oder weniger beträchtliche Abweichungen. Man erklärt dieselben durch die Ueberlegung, dass die Molecüle der Gase eine gewisse räumliche Ausdehnung besitzen und auch mit einer gewissen Cohäsionskraft auf einander einwirken. Auf Grund dieser Vorstellung hat van der Waals[1]) eine genauere Formel abgeleitet, welche lautet:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,(1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

worin a und b zwei weitere Constanten sind, wovon die eine a die Cohäsion, die andere b die Ausdehnung der Molecüle berücksichtigt.

[1]) J. D. van der Waals, Over de continuiteit van den gas-en vlocistoftoestand. Leyden 1873. Ein Auszug hiervon findet sich in Pogg. Ann., Ergänzungsbl. Bd. I.

Bei einem vollkommenen Gase (welches nur als Ideal gedacht wird, aber nicht existirt) wären a und $b = 0$. In der That geht unter dieser Annahme obige Formel über in das Gesetz von Mariotte-Gay-Lussac, welches also als ein Special- oder Grenzfall des allgemeinen van der Waals'schen Gesetzes zu betrachten ist, dem sich die sogenannten permanenten Gase Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff etc. sehr nähern. Wir wollen nun zeigen, dass sich aus der van der Waals'schen Formel in der That der Unterschied zwischen dem Spannungscoëfficienten α_p und dem Ausdehnungscoëfficienten α_v in dem Sinne ergiebt, wie die Beobachtung ihn ergeben hat.

Für den Fall, dass wir das Volum v constant lassen, dagegen den Druck für die Temperaturen 0^0 und t^0 mit p_0 und p_t bezeichnen, haben wir die beiden Gleichungen:

für t^0: $$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,(1 + \alpha t),$$

für 0^0: $$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R,$$

durch deren Subtraction wir

$$p - p_0\,(v - b) = R\alpha t,$$

und hieraus

$$p - p_0 = \left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)\alpha t$$

erhalten.

Dividiren wir noch beiderseits mit $p_0 t$, so kommt

$$\frac{p - p_0}{p_0 t} = \left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right)\alpha.$$

Nun ist aber $\frac{p - p_0}{p_0 t}$ eben der Spannungscoëfficient α_p.

In analoger Weise rechnen wir den Ausdehnungscoëfficienten $\alpha_v = \frac{v - v_0}{v_0 t}$, indem wir nunmehr die Gleichungen für den Fall anschreiben, dass p constant bleibt, während das Volum bei 0^0 mit v_0 eingesetzt wird:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\,(1 + \alpha t)$$

$$\left(p + \frac{a}{{v_0}^2}\right)(v_0 - b) = R.$$

Man erhält

$$\alpha_v = \frac{p + \frac{a}{{v_0}^2}\left(1 - \frac{b}{v_0}\right)}{p - \frac{a}{v v_0}\left(1 - b\,\frac{v + v_0}{b v_0}\right)} \cdot \alpha.$$

Um die Bedeutung dieser Formel leichter zu übersehen, setzen wir zunächst den Fall (der beim Wasserstoff nahe erfüllt ist), dass die Cohäsion verschwindend klein, also $a = 0$ sei; dann wird

$$\alpha_v = \left(1 - \frac{b}{v_0}\right)\alpha,$$

während wir oben erhalten haben:

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right)\alpha,$$

daraus folgt aber

$$\alpha_v < \alpha < \alpha_p,$$

d. h. für Wasserstoff ist der Ausdehnungscoëfficient kleiner als der Spannungscoëfficient, wie Régnault in der That gefunden hat ($\alpha_p = 0{,}003667$, $\alpha_v = 0{,}003661$). Bei den anderen Gasen ist es umgekehrt. Dieses erklärt sich durch die Annahme, dass bei diesen die Cohäsion überwiegend stark wirke, so dass die Wirkung der räumlichen Ausdehnung, also b daneben verschwinde. Setzen wir in der Formel für α_0 $b = 0$, so kommt

$$\alpha_v = \frac{p + \dfrac{a}{{v_0}^2}}{p - \dfrac{a}{v v_0}}\, a,$$

also

$$\alpha_v > \alpha_p > \alpha.$$

(So fand z. B. Régnault für Luft $\alpha_p = 0{,}003665$, $\alpha_v = 0{,}003670$.)

Van der Waals hat auch die numerischen Werthe für die Constanten zu berechnen versucht und gefunden:

	a.	b.
Wasserstoff	0	0,00065
Luft	0,0037	0,0026
Kohlendioxyd	0,0115	0,003

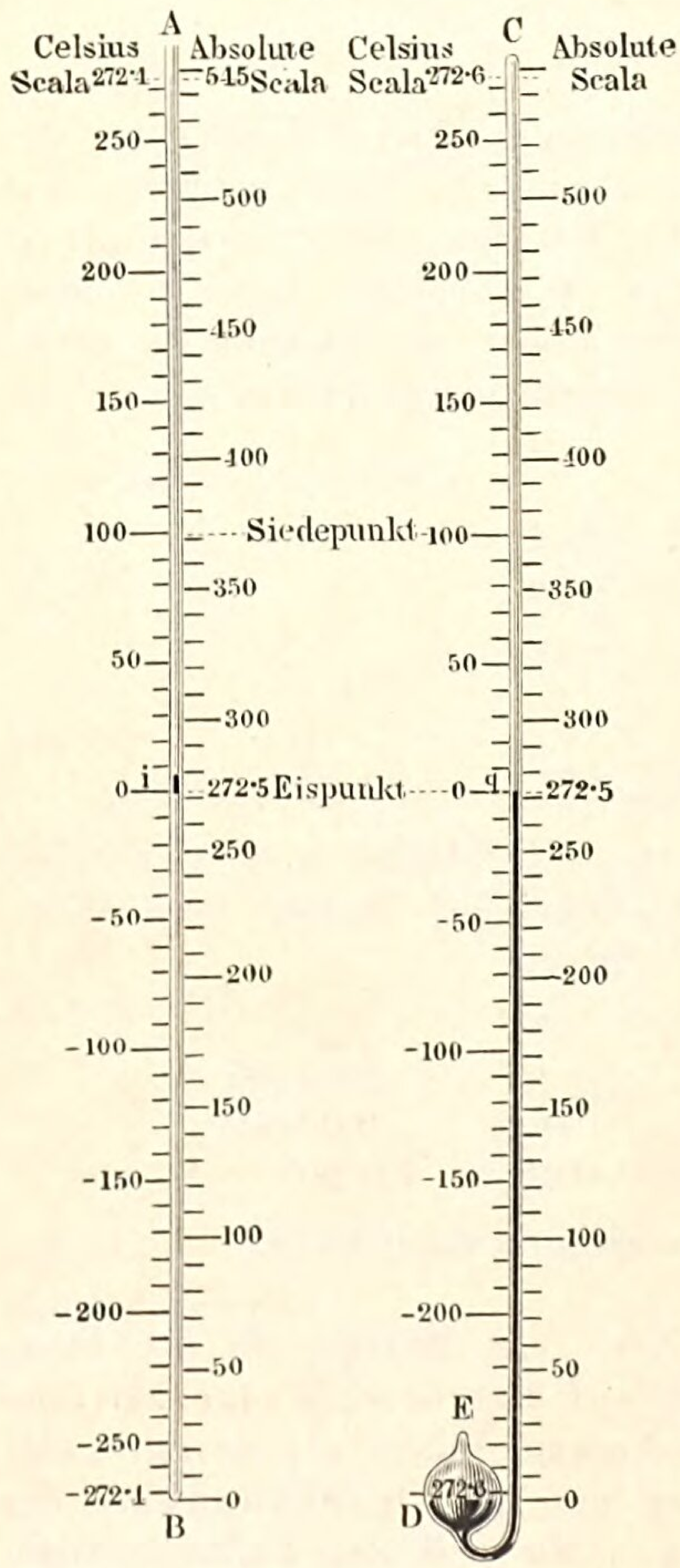
Näheres hierüber in der citirten Originalabhandlung.

Das Gasthermometer. Nach den Ergebnissen der Paragraphen 24 bis 28 können wir nun auf zweierlei Weise zur Construction eines Luftthermometers schreiten, indem wir dasselbe entweder auf die Ausdehnung oder auf die Druckzunahme des abgesperrten Gases gründen. Nehmen wir z. B. eine kalibrirte Glasröhre AB, Fig. 66 (a. f. S.), welche bei A offen, bei B geschlossen ist, füllen wir dieselbe mit trockener Luft, von der wir einen Theil mittelst eines Quecksilberfadens i absperren. Bringen wir dieselbe dann in schmelzendes Eis und bezeichnen den Stand des Quecksilberindex linkerseits für die Celsiusscala mit 0^0, rechterseits für die absolute 30

Scala mit $\frac{1}{\alpha} = a = 272{,}5^0$. Theilen wir hierauf die Röhre zwischen *B* und *i* in 272,5 Theile und tragen diese Eintheilung auf der linken Seite von 0 an nach auf- und abwärts auf. Für die absolute Scala tragen wir dieselbe Eintheilung vom Ende *B* an bis gegen das offene Ende auf.

Wir hätten dann ein Luftausdehnungsthermometer construirt, welches freilich keinen praktischen Werth hat, aber den einfachen Zusammenhang zwischen Volum und absoluter Temperatur bestens übersehen lässt. Die absolute Temperatur $T = 0$ entspräche also einem so tiefen Kältegrade, bei welchem sich die Luft auf das Volum 0 zusammengezogen hätte, wenn sie bis zu solchen tiefen Temperaturen noch immer dem Gesetze von Gay-Lussac treu bliebe. Dies ist natürlich nicht möglich, denn die noch so sehr einander genäherten Molecüle können nie das Volum 0 einnehmen und werden bei grosser gegenseitiger Annäherung jedenfalls Kräfte entwickeln, welche das Gay-Lussac'sche Gesetz stören. Bei $T = 545^0 = 2\text{mal } 272{,}5^0$, also bei einer Celsiustemperatur $= 272{,}5^0$ verdoppelt sich das Luftvolum. Der Siedepunkt des Wassers liegt bei $T = 372{,}5^0$.

Fig. 66.



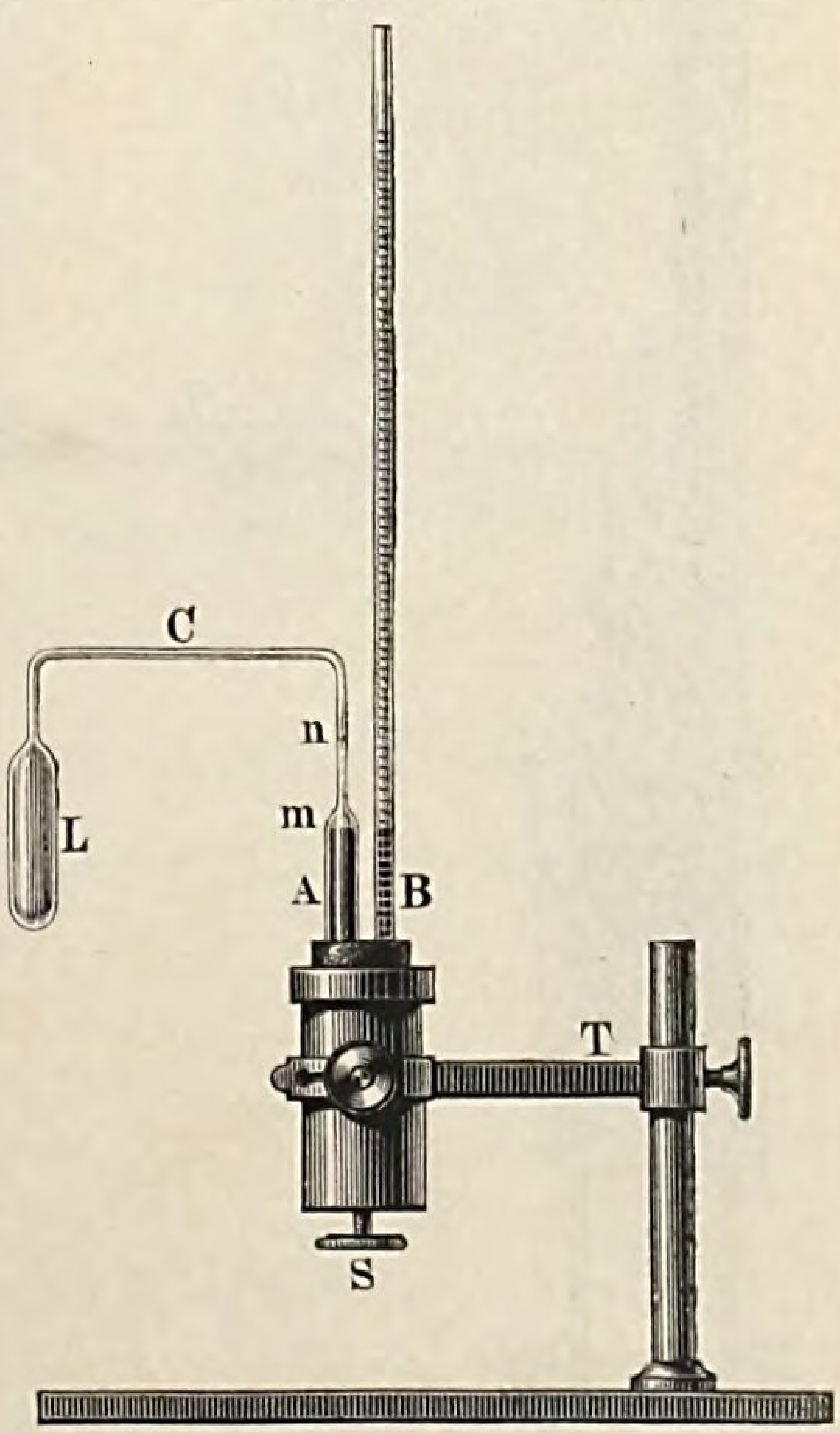
Ein einfaches Luftdruckthermometer wäre das daneben abgebildete. Wir nehmen ein gefülltes Birnbarometer, dessen Röhre etwas länger als gewöhnlich (Fig. 66 *CD*) und so enge ist, dass die Variation des Niveaus in der Birne bei *D* ganz vernachlässigt werden kann.

Wir füllen die Birne mit trockener Luft und schmelzen dann die Oeffnung bei *E* zu. Hierauf bringen wir die abgesperrte Luft, deren Druck nun allein durch die Quecksilbersäule gemessen wird, in schmelzendes Eis und bezeichnen den Punkt *q* am oberen Niveau des Queck-

silbers auf der linken Seite für die Celsiusscala mit 0^0, auf der rechten Seite für die absolute Scala mit $\frac{1}{\alpha_p} = 272{,}5$. Hierauf theilen wir wiederum den Abstand Dq in 272,5 Theile und tragen diese aufwärts und abwärts auf. Beim unteren Niveau ist links — 272,5, rechts 0^0 anzuschreiben. Bei diesem Thermometer entspricht die absolute Temperatur 0^0 jener Temperatur, bei welcher die Luft gar keinen Druck mehr ausüben würde, wenn ihre Expansivkraft bis dahin stets dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze gemäss sich verkleinern würde. Eine solche Expansivkraft = 0 ist ganz wohl denkbar, aber es ist sicher, dass das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz ungültig wird, bevor dieser Punkt erreicht wird. Bei $T = 545^0 = 2$ mal $272{,}5^0$ oder bei der Celsiustemperatur 272,5 verdoppelt sich der Druck der Luft, der Siedepunkt des Wassers liegt bei $T = 372{,}5^0$.

Bei beiden Thermometern ist die Länge der Grade davon abhängig, wie gross das Volum resp. der Druck der abgesperrten Luft ist und zwar ist die Gradlänge diesem Volum resp. diesem Drucke direct proportional. Man kann daher die Empfindlichkeit beliebig verändern. Wir machen ferner auch darauf aufmerksam, dass das Temperaturintervall 1^0 bei beiden Scalen dasselbe willkürlich gewählte der Celsiusscala ist, welches so angenommen wurde, dass zwischen Eispunkt und Siedepunkt hundert solche Intervalle Platz finden. Die absolute Scala hat also zwar keinen willkürlich gewählten Nullpunkt, aber eine willkürlich gewählte Gradlänge, während bei der Celsiusscala sowohl Lage des Nullpunktes als auch Gradlänge willkürlich gewählt sind. Nach den Untersuchungen von Clausius ist es unmöglich, dass wir je den absoluten Nullpunkt erreichen. So bequem daher auch die Annahme des letzteren für alle theoretischen Betrachtungen ist, so wenig ist daran zu denken, denselben bei allen praktischen Messungen an die Stelle des Eispunktes zu setzen, welcher den entscheidenden Vortheil voraus hat, dass wir ihn wirklich herstellen können.

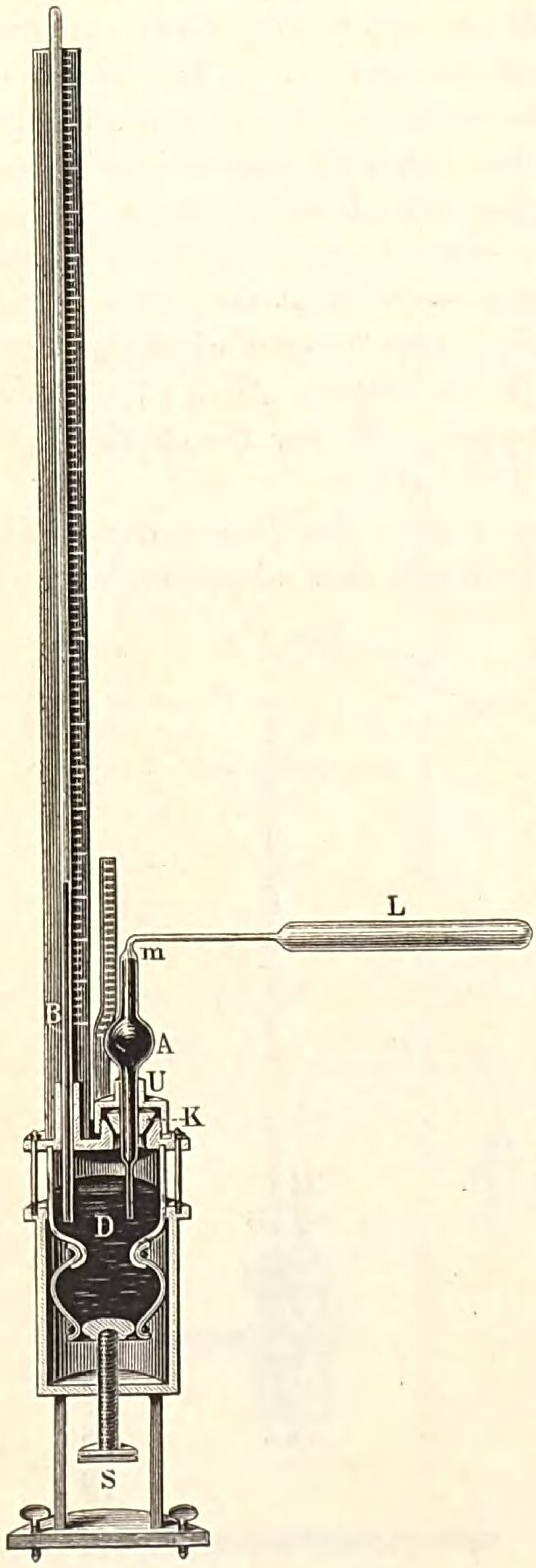
Fig. 67.



Die beiden in Fig. 66 dargestellten Gasthermometer sind, wie bemerkt, zu wirklichen Messungen nicht zu gebrauchen und dienen nur zur Erläuterung des Principes. Wirklich brauchbare Gasdruckthermo-

meter sind von verschiedenen Physikern construirt und wollen wir zunächst die Constructionen von Rudberg, Magnus, Régnault und Jolly beschreiben, da sich dieselben am häufigsten in physikalischen Apparatensammlungen vorfinden.

Fig. 68.



Alle diese Instrumente haben als wiederkehrende Bestandtheile ein Gasgefäss L, welches durch ein Capillarrohr C mit einem Manometer aus zwei Schenkeln A und B in Verbindung gesetzt werden kann. Sie unterscheiden sich fast nur durch die Montirung des Manometers, durch die Art, wie das Quecksilber zugeführt wird, und durch die Methode der Messung der Quecksilberhöhen.

Fig. 67 (a. v. S.) zeigt das Rudberg'sche Instrument[1]) es besteht aus dem mit trockener Luft gefüllten Glasgefässe L, welches durch die Capillarröhre C mit der weiteren Röhre A, der Büchse und der getheilten Röhre B in Verbindung steht. Die Büchse enthält eine ähnliche Vorrichtung wie das Fortin'sche Gefässbarometer, nämlich einen mit Quecksilber gefüllten Lederbeutel, der durch die Schraube S gehoben wird. Der Träger T gestattet, das Instrument höher und tiefer zu stellen, auch ist dasselbe horizontal verschiebbar.

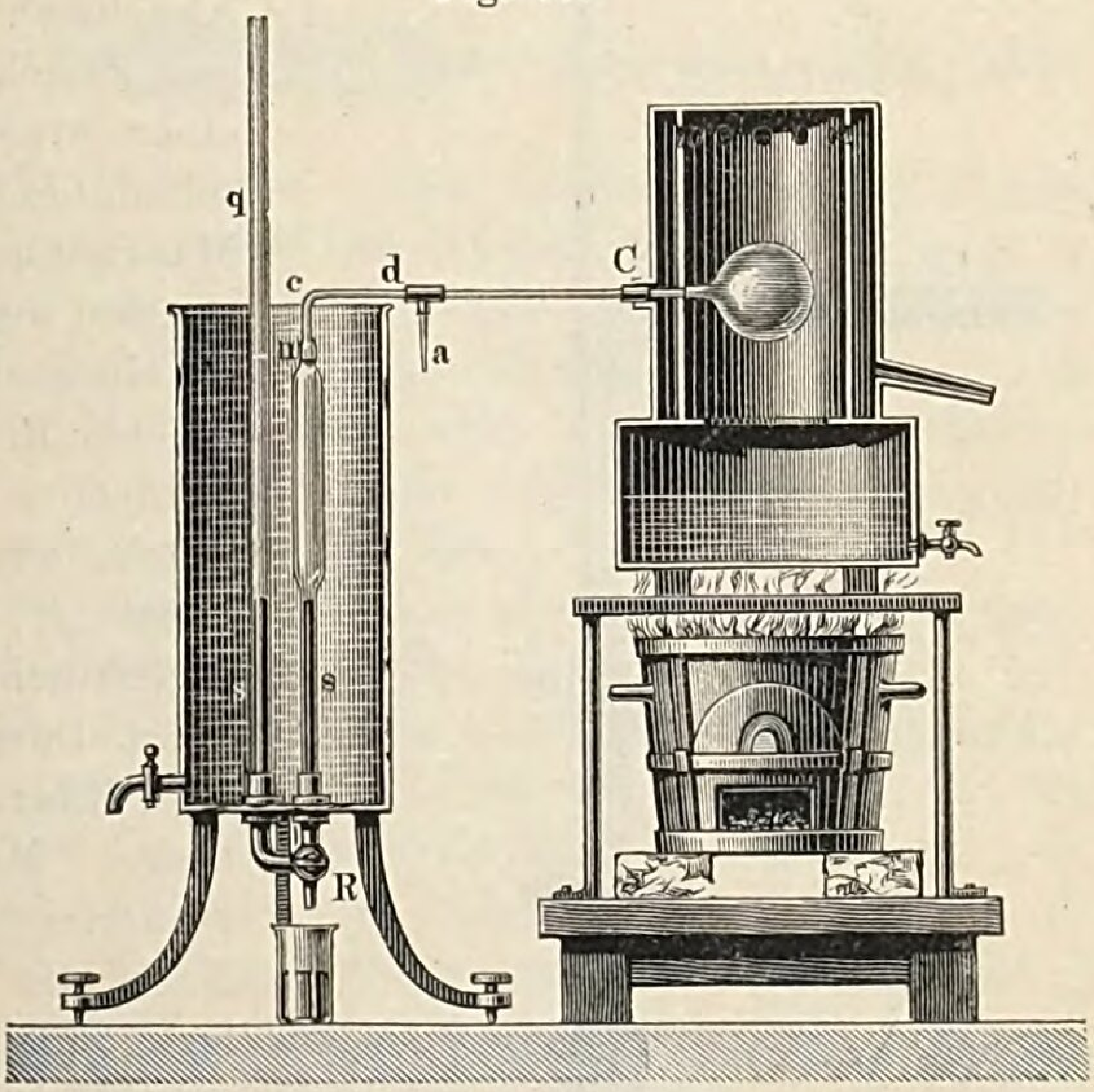
Rudberg hatte die Marke m nicht an der hier bezeichneten Stelle, sondern weiter oben im verticalen Theile des Capillarrohres bei n, was aber wegen der unregelmässigen Capillardepression von Nachtheil ist. Der Gebrauch des Apparates ist nach dem Vorgetragenen selbstverständlich. Man senkt L ins Eis, stellt das Quecksilber an die Marke m, notirt Barometerstand und Stand des Quecksilbers in B, sowie die Umgebungstemperatur. Mit diesen Daten ist man zu einer weiteren Temperaturmessung vorbereitet. Man senkt L in das Medium,

[1]) Pogg. Ann., Bd. 44, S. 119.

dessen Temperatur zu bestimmen, stellt mittelst der Schraube S wiederum das Quecksilber in A an die Marke, notirt wieder Barometerstand und Ueberdruck in B und die Umgebungstemperatur, falls sie sich merklich geändert hat und berechnet aus diesen Daten, wie wir später zeigen werden, die zu messende Temperatur.

Magnus[1]) behielt, wie man sich an der Fig. 68, welche einen Verticaldurchschnitt durch seinen Apparat zeigt, überzeugen kann, die Einrichtung Rudberg's im Wesentlichen bei. Jedoch nahm er die Marke an der weiteren Stelle der Röhre A, welche mittelst eines angekitteten Kegels K und der Ueberwurfsschraube U in dem Deckel des Quecksilbergefässes befestigt werden konnte, eine Einrichtung, welche das Auswechseln und Trocknen des Apparates erleichtert. Da Leder bei einem etwas beträchtlichen Drucke das Quecksilber durchsickern lässt, fütterte er den Lederbeutel innen mit Kautschuk.

Fig. 69.



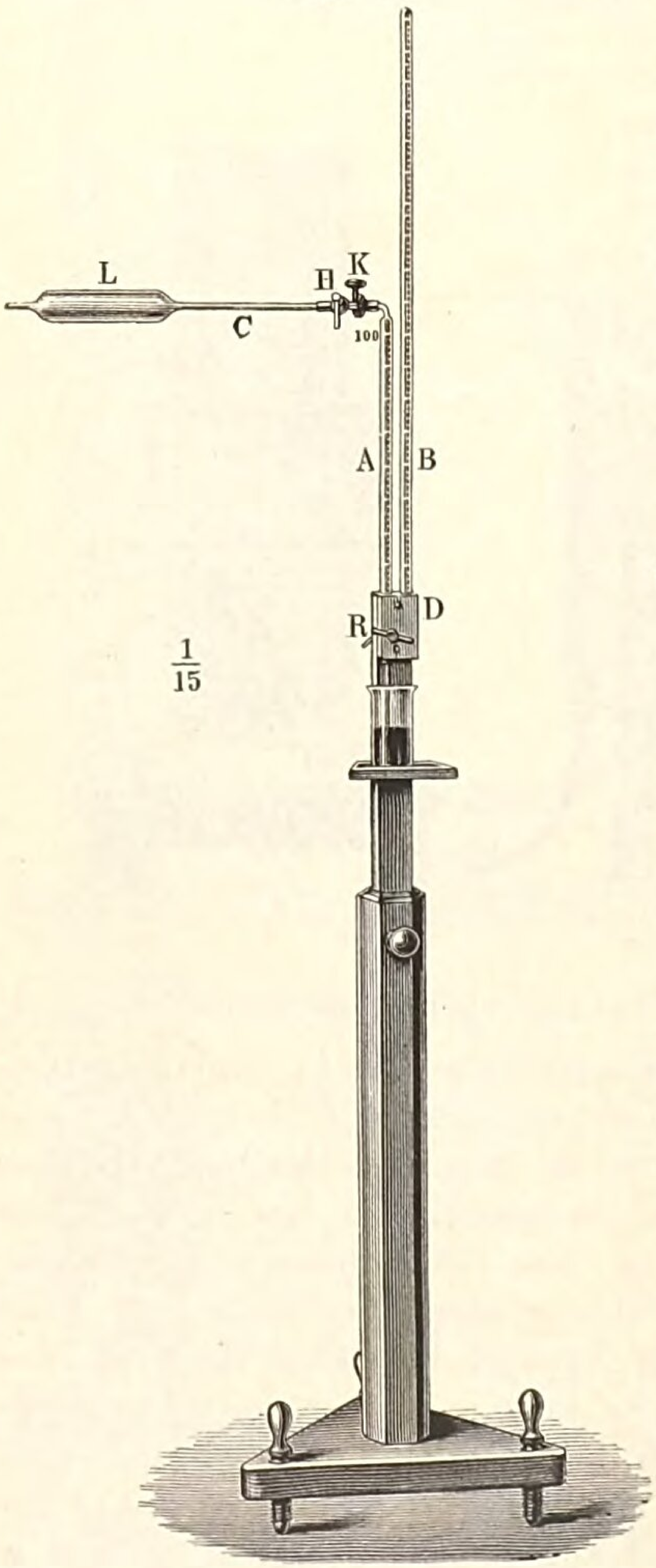
Régnault bediente sich auch eines derartigen Apparates, ersetzte jedoch den Lederbeutel durch einen gefütterten Stahlkolben, der das Quecksilber mittelst einer Schraube zu heben gestattete. Um aber auch eine feinere Hebung desselben zu ermöglichen, liess er noch eine zweite dünnere Schraube längs der Axe des Kolbens empordringen. Er verliess jedoch diese Construction wieder, und baute seine Gasthermometer in der Weise, wie der Apparat Fig. 69 es darstellt, nur dass der Wasserbehälter wegbleiben kann. Die Apparate von Rudberg und Magnus haben nämlich den Nachtheil, dass man nur wenig Quecksilber mittelst des Beutels emporärücken kann und daher gezwungen ist, ziemlich enge Röhren zu nehmen, in denen der Fehler der unregelmässigen Capillaritätserscheinungen nie ganz zu vermeiden ist. Für Messung hoher Temperaturen halten endlich diese Apparate den Druck nicht aus.

[1]) Pogg. Ann., Bd. 55, S. 1.

In Fig. 70 ist ein Gasthermometer nach Régnault mit abschraubbarem Gasgefäss und einer für den Gebrauch bequemen Montirung, die der Verfasser vom Mechaniker Miller in Innsbruck ausführen liess, abgebildet.

Da es nicht immer thunlich oder bequem ist, das Manometer des Gasthermometers ganz nahe dem Orte, wo die Temperatur gemessen werden soll, aufzustellen, so hat Régnault das Luftgefäss zum Abnehmen eingerichtet. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe mit einer stählernen Fassung versehen, die in Fig. 71 in grösserem Maassstabe (ungefähr $^1/_8$ natürl. Grösse) abgebildet erscheint. *H* ist ein Stahlhahn, *C* ein Conus, welcher in einen entsprechenden Hohlconus der Stahlfassung *R*, welche an die Capillarröhre gekittet ist, mittelst der Klemme *K* luftdicht angeklemmt werden kann. Dazwischen gelegtes Wachs oder Kautschuk sichert die Dichtung. Man kann nun nach zweierlei Methoden verfahren. Nach der ersten Methode befestigt man das Luftgefäss, während dasselbe, vom Eise umgeben, auf 0° erkaltet ist, an das Manometer, in welchem vorher das Quecksilber in beiden Schenkeln bis zur Höhe der Marke eingefüllt wurde. Hierauf setzt man das Luftgefäss, ohne es abzuschrauben, der zu messenden Temperatur aus und giesst nun in den Schenkel *B* so viel Quecksilber nach, bis dasselbe in *A* wieder an der Marke *m* steht. Zu viel zugegossenes Quecksilber kann durch den Dreiweghahn *R* wieder abgelassen werden. Im Uebrigen verfährt man wie früher.

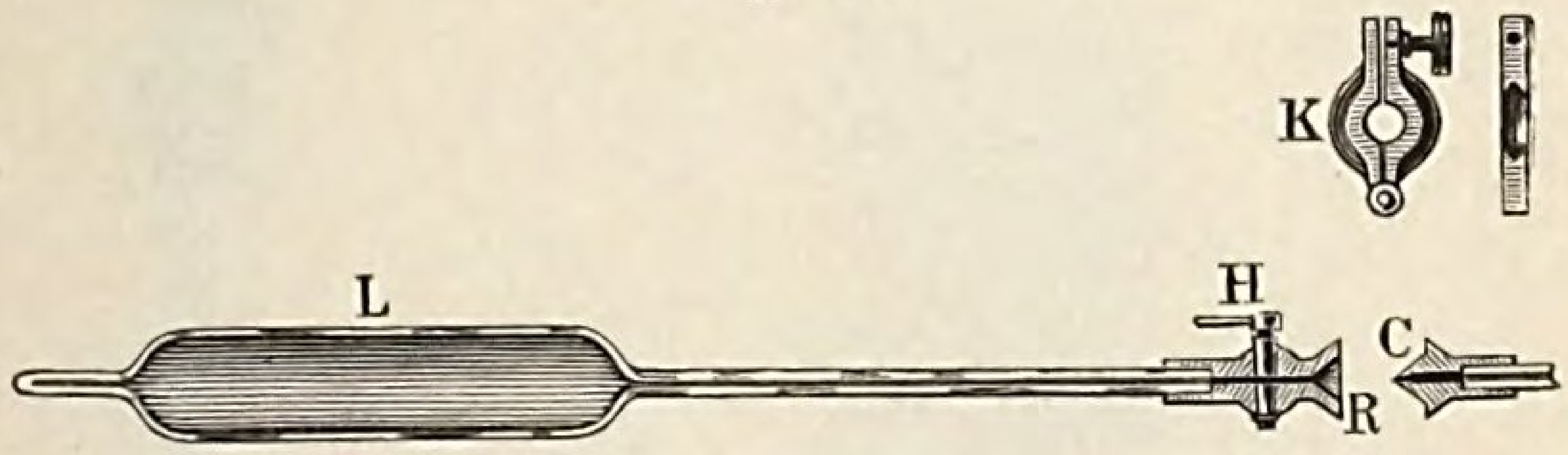
Fig. 70.



Nach der zweiten Methode, auf welche diese Construction vorzugsweise berechnet ist, kommt das Luftgefäss zuerst abgetrennt in den Raum, dessen (höhere) Temperatur gemessen werden soll. Man öffnet

den Hahn, damit der Ueberdruck sich mit der Atmosphäre ausgleichen kann, wobei man noch ein Chlorcalciumrohr vorlegt, um Feuchtigkeit fern zu halten, und schliesst, sobald man annehmen kann, dass die Luft die Temperatur des Raumes und den Druck der Atmosphäre angenommen hat, den Hahn *H*, notirt den Barometerstand und befestigt das Gefäss an das Manometer, in welchem vorher das Quecksilber in beiden Schenkeln an der Marke *m* stand. Man umgiebt nun das Gefäss mit Eis; hierauf lässt man zuerst Quecksilber aus dem Schenkel *B* ausfliessen, bis die zu erwartende Druckverminderung ausgeglichen ist, öffnet den Hahn *H* und regulirt den Quecksilberstand so, dass es in *A* an der Marke *m* stehen bleibt. Man notirt wieder den Barometerstand, die Differenz der Quecksilberstände und die Umgebungstemperatur. Diese Daten lassen die gesuchte Temperatur berechnen.

Fig. 71.



Diese Methode eignet sich insbesondere zur Messung hoher Temperaturen, bei welchen das Glasgefäss Gefahr läuft, zu erweichen, und durch eine Druckdifferenz zwischen innen und aussen seine Capacität zu ändern. Bei dem angegebenen Verfahren bleibt gerade während der Erwärmung der Druck im Gleichgewicht mit der Atmosphäre und wird erst wieder ungleich, während das Gefäss erkaltet. Auch ist es gerade bei der Messung hoher Temperaturen meistens wünschenswerth, das Manometer nicht in der Nähe, sondern weiter abseits oder in einem anderen Locale aufstellen zu können. Für sehr hohe Temperaturen, bei welchen das Glas merklich erweicht, verwendet man Gefässe von Porcellan. Solche von Platin oder Schmiedeeisen sind in der Rothglühhitze nicht mehr zu verwenden, da sie dabei für Gase durchgängig werden.

Soll eine zusammenhängende Reihe von Temperaturmessungen gemacht werden, so ist die letztere Methode nicht zweckmässig. Man kann sich dann längerer gezogener Capillarröhren ohne Naht aus Kupfer oder noch besser aus Silber bedienen, welche von Régnault vielfach benutzt wurden, um Druck auf grössere Entfernungen zu übertragen, ohne dabei das Volum der Verbindungsröhren erheblich zu steigern. Diese Röhren haben bis unter $^1/_4$ mm inneren und 1 mm äusseren Durchmesser und sind biegsam wie Draht; sie gestatten daher eine sehr bequeme Verbindung zwischen dem Luftgefäss und dem Manometer.

Recknagel hat ein von Jolly construirtes Instrument beschrieben, von dem in Fig. 72 (a. f. S.) eine Abbildung gegeben ist.

[1]) Pogg. Ann., Bd. 123, S. 155.

Fig. 72.

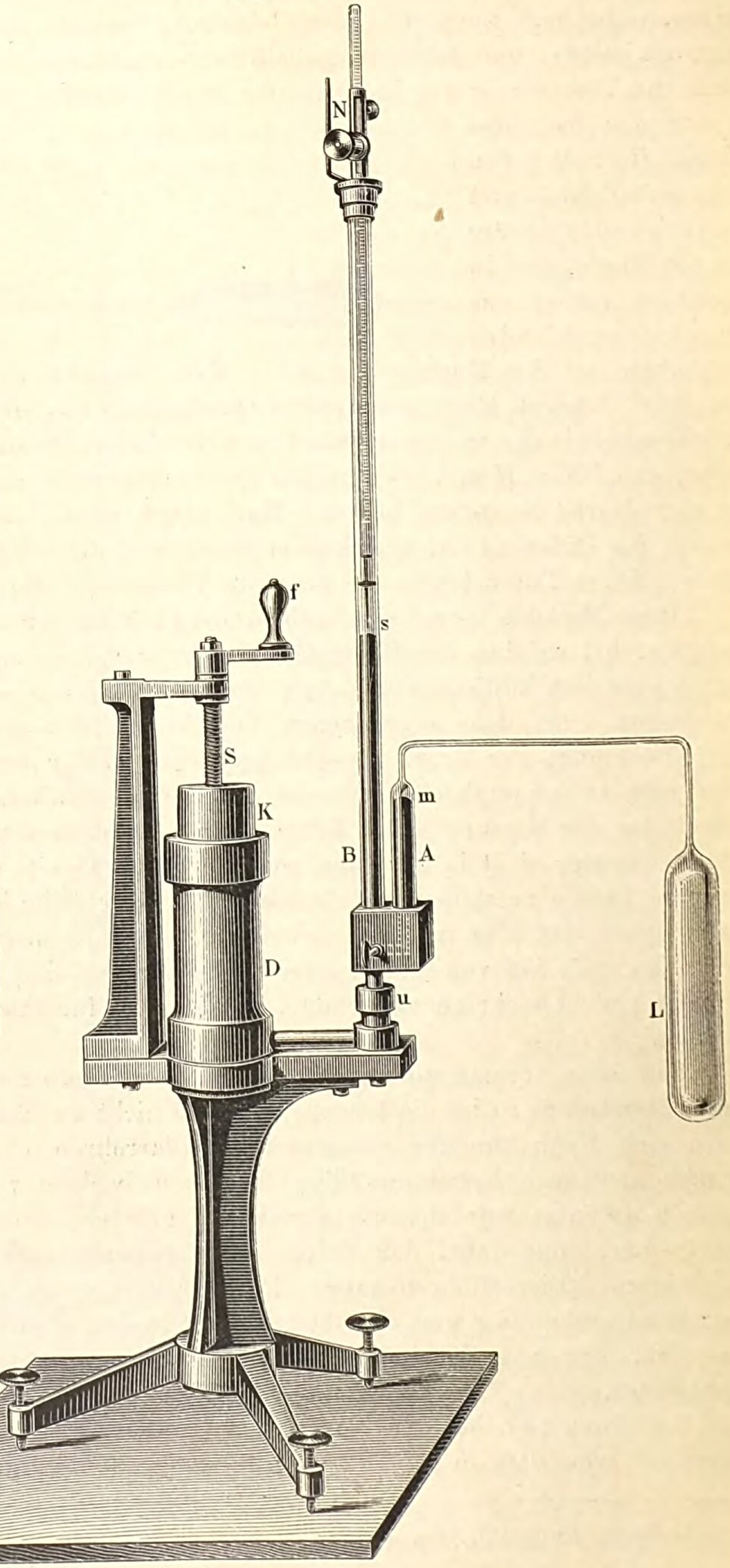
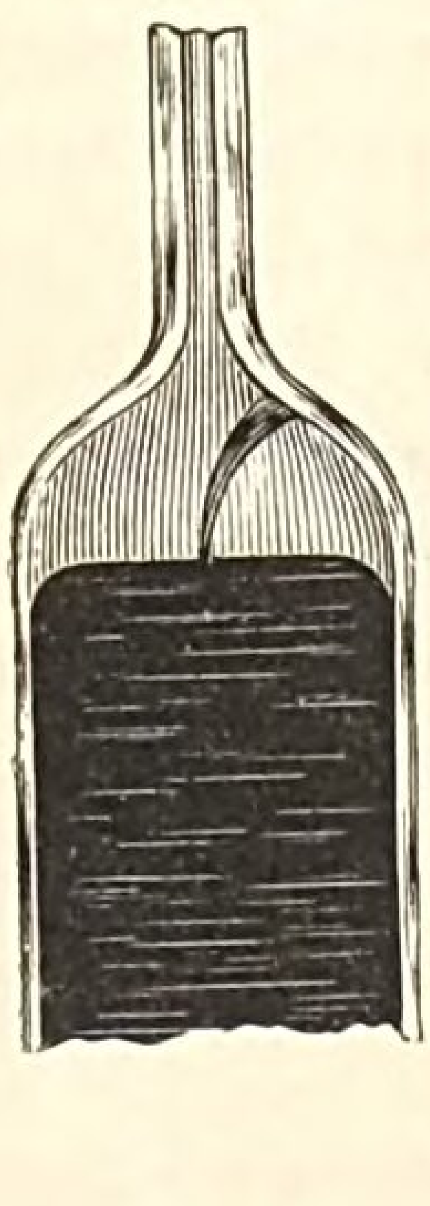


Fig 72. a.



Dasselbe reiht sich insofern den Apparaten von Rudberg und von Magnus an die Seite, als auch hier das Quecksilber nicht von oben nachgegossen, sondern mittelst der Schraube S, welche auf den Kolben K wirkt, aus dem Reservoir D in das Manometer getrieben

Fig. 73.

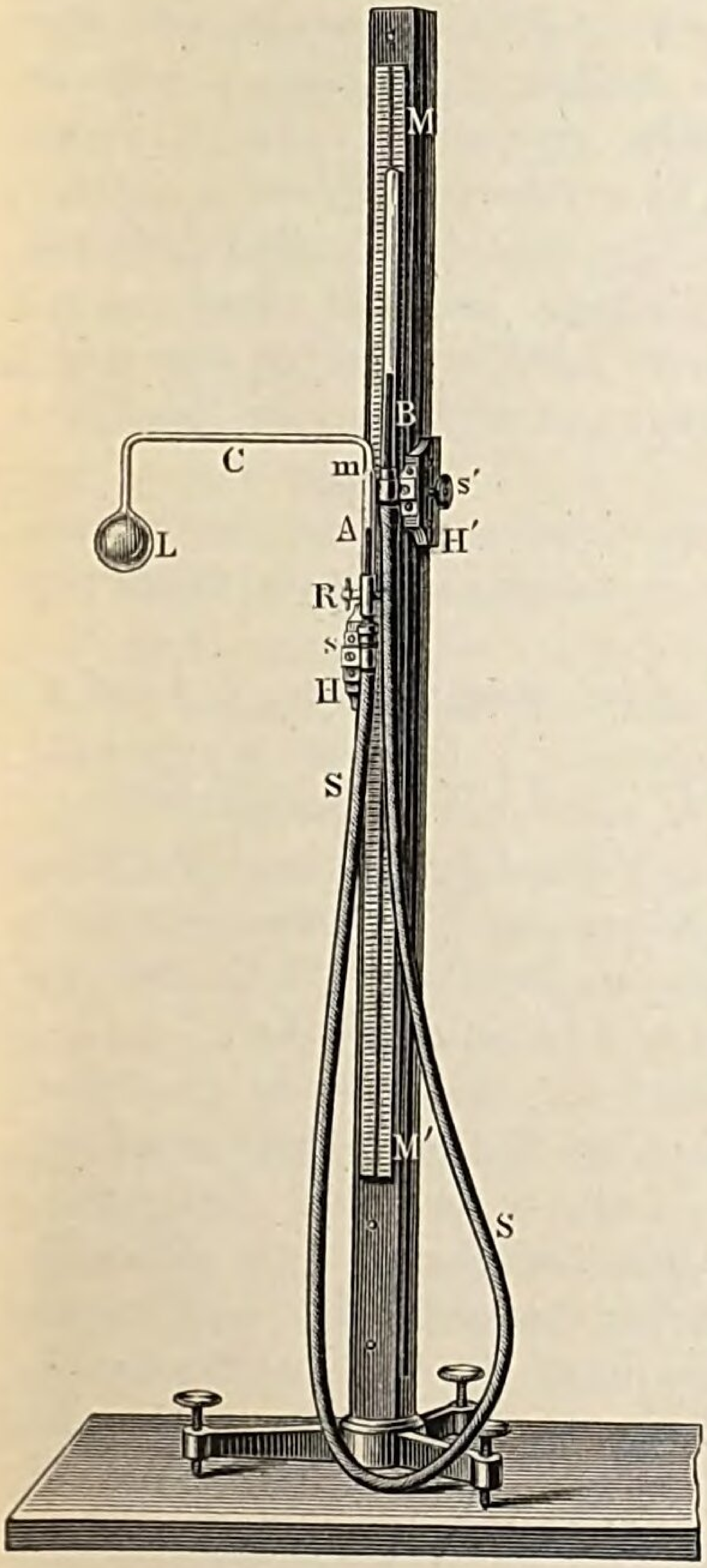
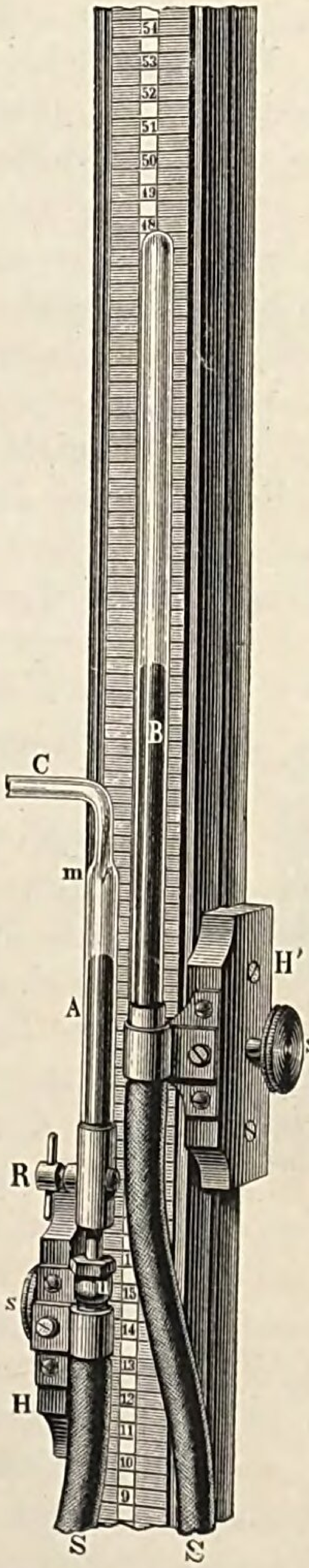


Fig. 74.



wird. Der Kolben K bewegt sich in einer Stopfbüchse. In dem Stahlstücke ist der beim Régnault'schen Instrumente angeführte Hahn R angebracht, die Messung der Ueberhöhe in B geschieht durch Herabsenken der Stahlspitze s bis zur Berührung der Quecksilberfläche und Ablesung am Nonius bei N, nachdem man durch vorhergegangene Messung jene Ablesung am letzteren ausgemittelt hat, welche der Stellung des Quecksilbers in gleicher Höhe mit der Marke m entspricht. Letztere besteht jedoch nicht aus einem horizontalen Striche, sondern aus einer Vorrichtung, die wir als Jolly'sche Spitze be-

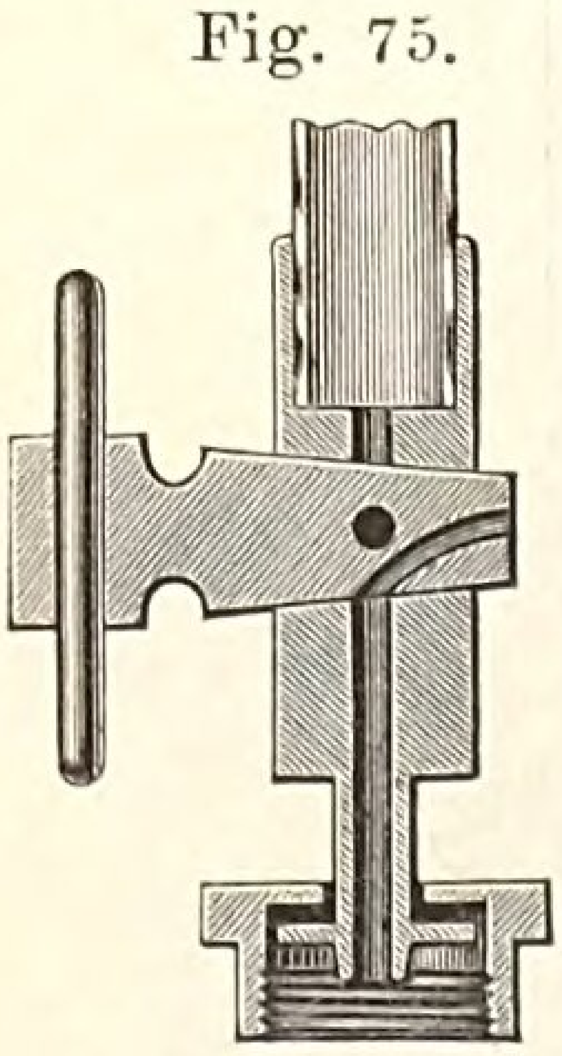
zeichnen wollen. Diese Vorrichtung ist bei Fig. 72a in natürlicher Grösse abgebildet. Eine krumme Spitze aus dunkelfarbigem Glase ist in der gezeichneten Weise angeschmolzen und lässt eine sehr scharfe Einstellung des Quecksilbers bewerkstelligen. Der ganze Manometerapparat lässt sich bei *u* mittelst der dort befindlichen Ueberwurfschraube ablösen und an die Luftpumpe nebst Trockenapparat anschrauben. Man pumpt bei geeigneter Stellung des Hahnes *R* oftmals aus und lässt die Luft getrocknet wieder einströmen. Die weiteren Manipulationen sind dieselben wie bei den früheren Apparaten. Natürlich muss auch hier wie bei jenen die Capacität der Capillare bis zur Marke resp. zur Spitze, sowie die des Gefässes, ermittelt sein.

Jolly hat jedoch später ein anderes Luftthermometer construirt, welches vorzugsweise seinen Namen führt und wegen seiner Handlichkeit weit verbreitet ist.

Fig. 73 (a. v. S.) giebt eine perspectivische Ansicht des ganzen Apparates, Fig. 74 eine Darstellung einzelner Theile in grösserem Maassstabe.

Das Manometer wird durch zwei gleich weite Glasröhren *A* und *B*, welche durch einen übersponnenen, inwendig gefirnissten Kautschukschlauch *S*, *S* und ein stählernes Zwischenstück verbunden sind, gebildet. Mittelst der hölzernen Schlitten *H*, *H'* können diese Röhren an der hölzernen Säule emporgeschoben und an beliebiger Stelle mittelst der Klemmschrauben *s*, *s'* befestigt werden.

Fig. 75.



Die Röhre *A* trägt am oberen Ende die früher beschriebene Glasspitze als Marke (*m*) und setzt sich in die Capillarröhre fort, welche zum Luftgefässe *L* führt. Das stählerne Zwischenstück, welches die Röhre *A* mit dem Schlauche verbindet, besteht aus zwei Theilen, welche durch die Ueberwurfsschraube und dazwischen gelegtes Lederscheibchen mit einander verbunden werden können.

Der obere Theil enthält noch den Hahn *R*, dessen Bohrung aus dem Durchschnitt Fig. 75 zu ersehen ist. Ein auf der hölzernen Säule befestigter, in Millimeter getheilter Silberspiegelstreifen *MM'* dient als Maassstab, welcher die Höhendifferenzen der beiden Quecksilbersäulen bis auf 0,1 mm genau abzulesen gestattet. Natürlich muss vorher mittelst Senkels und Fussschrauben für genau verticale Lage des Maassstabes Sorge getragen werden.

Um den Apparat für die Messung von Temperaturen herzurichten, ist vorher der Ausdehnungscoëfficient der Glassorte zu bestimmen und das Verhältniss $\frac{v}{V}$ durch Kalibration auszumitteln. *V* ist das Volum des Gefässes *L* sammt jenem Theil der Capillarröhre, welcher die zu messende Temperatur annimmt, *v* das Volum der übrigen Capillarröhre

sammt jenem bis zur Oberfläche des Quecksilbers, welches bis zur Spitze reicht. Dann ist der Apparat vollkommen auszutrocknen, wozu man ihn bei u abschraubt, durch eine Trockenröhre mit der Luftpumpe in Verbindung setzt und oftmals nach einander auspumpt und wieder mit Luft füllt. Nun schliesst man den Hahn, den man wie in Fig. 75 stellt, befestigt mittelst der Ueberwurfsschraube am Schlauche und lässt das Quecksilber steigen, indem man den Schlitten H' emporschiebt. Sobald der erste Tropfen Quecksilber aus der Längsbohrung des Hahnes austritt, dreht man denselben um 90^0, so dass die Communication hergestellt ist. Die weitere Manipulation ist nun ganz dieselbe, wie bei den früheren Apparaten, nur dass die Hebung und Senkung des Quecksilbers mittelst des Schlittens H' geschieht. Man kann dieselbe durch Anbringung einer Mikrometerschraube verfeinern. Denselben Zweck erreicht man einfacher durch eine Schraubenklemme, mit welcher man den Schlauch zusammendrückt.

Nach den Erfahrungen des Verfassers tritt, insbesondere dann, wenn man zur Messung hoher Temperaturen die hölzerne Säule ziemlich lang nehmen muss, leicht ein Verwerfen letzterer ein. Auch macht sich dann das Bedürfniss geltend, das Verhältniss $\frac{v}{V}$ so klein als nur möglich zu wählen; endlich erscheint eine vollständige Eliminirung der Capillaritätsfehler durch Anwendung weiterer Röhren erwünscht. Der Verfasser hat daher unter Beibehaltung aller wesentlichen Theile dem Instrumente die beifolgend abgebildete Form gegeben (Fig. 76, a. f. S.).

T und T' sind zwei verticale Säulen, welche von rückwärts zu grösserer Stabilität durch schiefe Spangen gestützt und auch an zwei Stellen unter sich verbunden sind. Die beiden Stahlfassungen, in welche die etwa 20 mm weiten Glasröhren gekittet sind, lassen sich mittelst der beiden Hülsen mit Klemmschrauben heben und senken, sowie auch um die Tragsäulen in horizontaler Ebene drehen. Damit die Hülsen an den Verbindungsspangen vorbeigleiten können, sind sie rückwärts entsprechend aufgeschlitzt. Fig. 77 lässt die Einrichtung im Aufriss und Horizontaldurchschnitt ersehen. Die Kuppe der Röhre A, wo die Capillarröhre beginnt, ist möglichst flach gedrückt, so dass recht wenig Luft über dem Quecksilber Platz hat. Zur Messung der Höhendifferenzen der Quecksilbersäulen wird ein Normalmaassstab an dem Stift s, Fig. 76, zwischen oder hinter den Manometerschenkeln aufgehängt und mittelst Kathetometers abgelesen. Es versteht sich, dass sich auch eine getheilte Spiegelplatte anbringen liesse.

Eine Modification des Jolly'schen Luftthermometers von Weinhold („Ueber die Messung hoher Temperaturen", Programm der Chemnitzer Gewerbeschule 1873) besteht darin, dass die Manometerröhre B oben geschlossen und luftleer gemacht wird. Beide Glasröhren A und B sind über 760 mm lang, so dass das Quecksilber in ihnen stets etwas über Barometerhöhe hat. Hierdurch werden die Vortheile erreicht,

dass der Kautschukschlauch und auch ein am unteren Ende der Röhre *B* angebrachter Hahn stets unter Ueberdruck von innen nach aussen stehen, also keinesfalls Luft eintreten lassen; ferner, dass der Barometerstand nicht eigens abgelesen zu werden braucht, die Zahl der

Fig. 76.

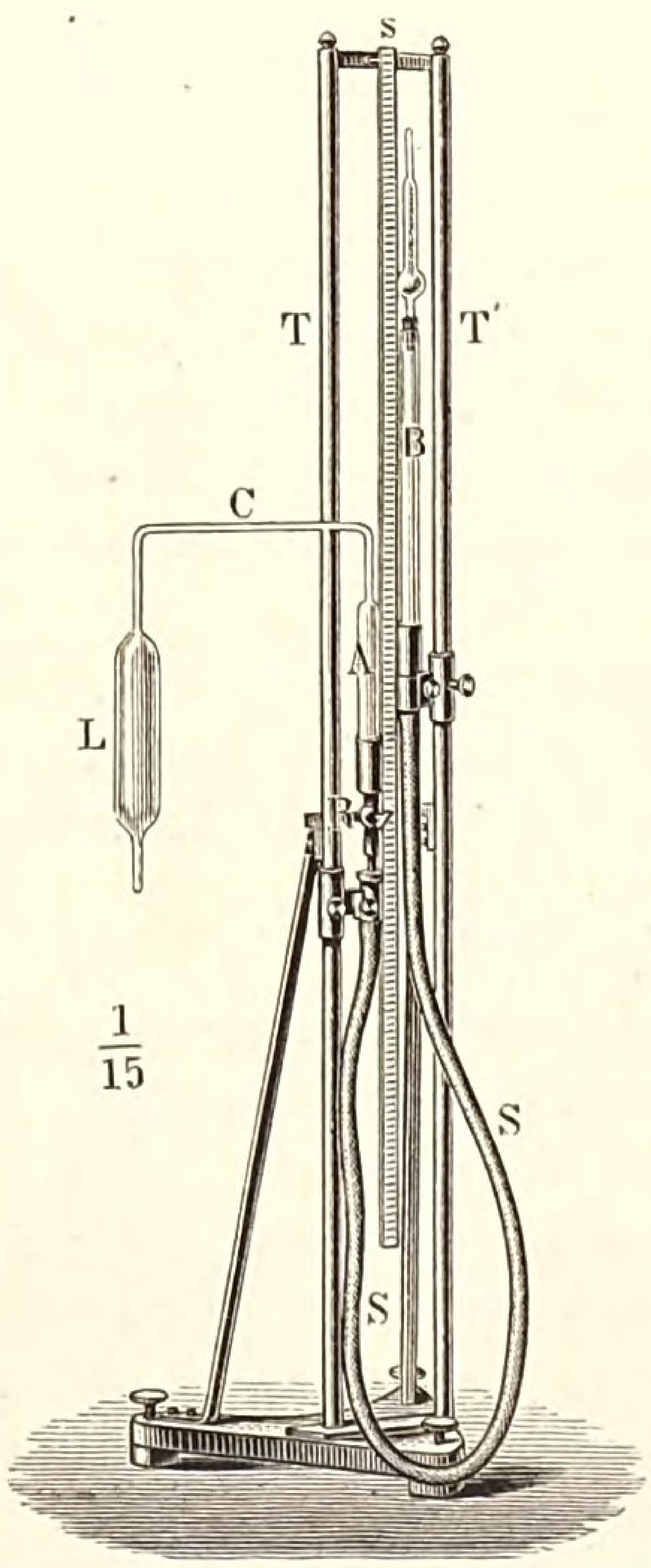
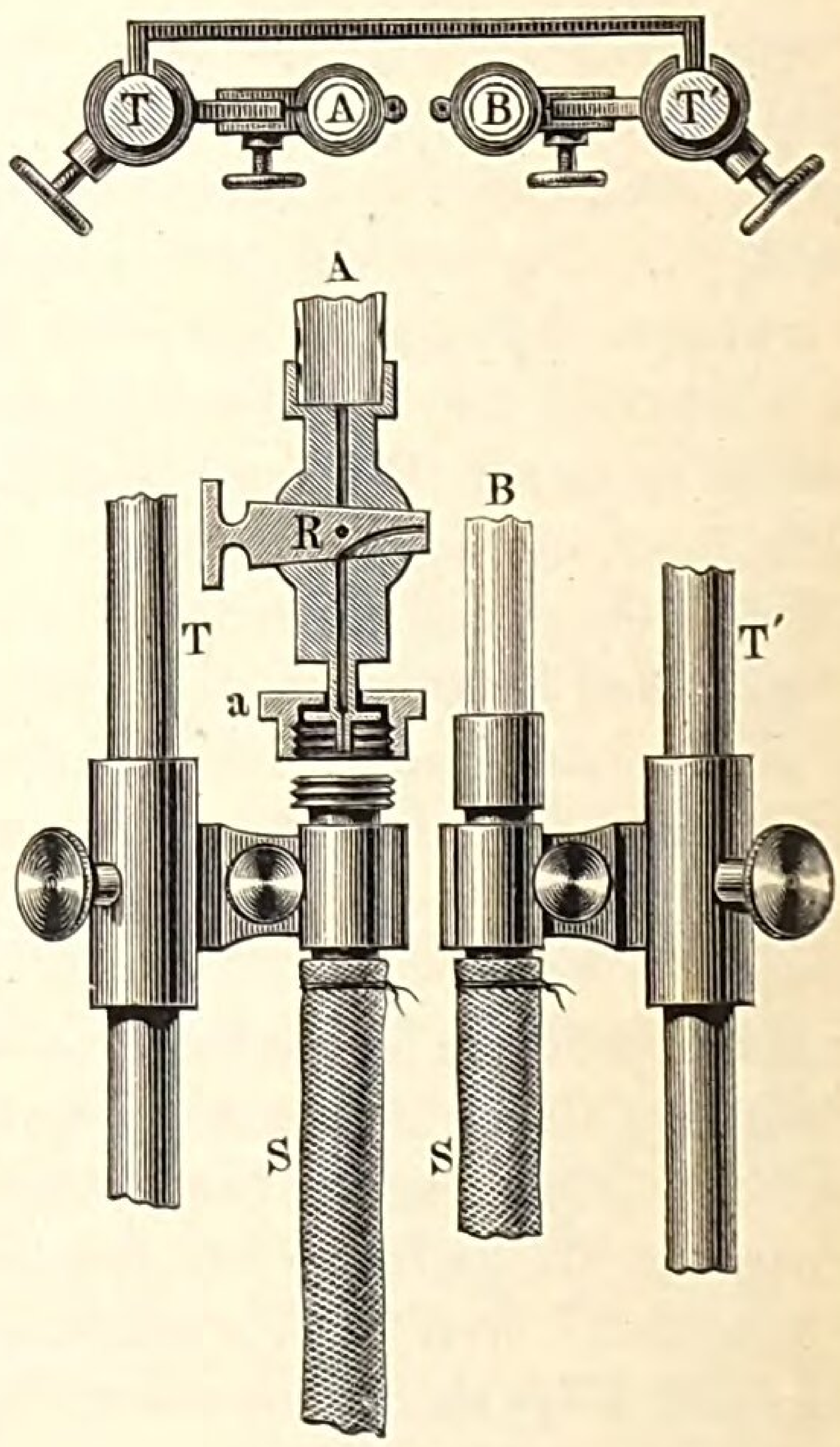


Fig. 77.



Ablesungen also von vier auf zwei reducirt wird. Die Quecksilbersäule der Röhre *B* tritt so zu sagen an die Stelle des Luftdruckes. Es versteht sich, dass dieser Theil auch ebenso wie das gewöhnliche Barometer durch Auskochen gefüllt wird. Durch diese Anordnung gewinnt der Apparat einerseits an Genauigkeit, erhält aber auch eine sehr beträchtliche Höhe, für welche die gebräuchlichen Kathetometer nicht ausreichen, und wird dadurch schwieriger zu handhaben.

Das Gasthermometer ist umständlich im Gebrauche; man wird es daher nur anwenden, wo das Quecksilberthermometer versagt, also bei sehr tiefen oder sehr hohen Temperaturen oder zur Controle des Quecksilberthermometers. In dem letzteren Falle ist daher zu verlangen, dass die Genauigkeit der Ablesung des Gasthermometers mindestens so gross sei, wie jene des Quecksilberthermometers. Da bei diesem die Ablesung leicht bis auf $^1/_{100}{}^0$ genau gemacht werden kann, so ist es nothwendig, das Gasthermometer ebenfalls auf $^1/_{100}{}^0$ genau abzulesen. Nun entsprechen aber bei einer Füllung des Gasgefässes

mit Gas vom Atmosphärendruck, einem Grade Celsius eine Quecksilberhöhe von $\frac{760}{273} = 2{,}78$ mm; also einem hundertstel Grade, eine Höhe von 0,0278 mm. Bedenkt man nun, dass man in der Regel am Manometer und am Barometer je zwei, also zusammen vier Einstellungen beziehungsweise Ablesungen zu machen hat, deren Fehler sich möglicherweise addiren, so ergiebt sich die Anforderung, jede dieser Ablesungen auf 0,007 mm genau zu machen. Dazu ist schon der äusserste Aufwand von Sorgfalt und Umsicht erforderlich und ist insbesondere auch auf die Temperatur der Quecksilbersäulen sehr zu achten. Die oben beschriebenen Constructionen sind kaum im Stande, solche Genauigkeit zu bieten. Wir wollen daher noch ein von Chappuis gebautes Gasthermometer[1]) beschreiben, welches höheren Anforderungen entspricht ohne sehr complicirt zu sein. Die Fig. 78a zeigt den Apparat in $^1/_{16}$ der natürlichen Grösse, die Fig. 78b und Fig. 78c einzelne Theile in grösserem Maassstabe. Das 25 mm weite Manometer *m o n* communicirt durch die biegsame Capillarröhre *cd* (vergl. Fig. 78b) mit dem Gasgefässe *G*, welches bei Chappuis aus Platiniridium gefertigt war und über 1 Liter Inhalt hatte. Der andere offene Schenkel des Manometers *m* dient zugleich als Gefäss

Fig. 78a. Fig. 78b.

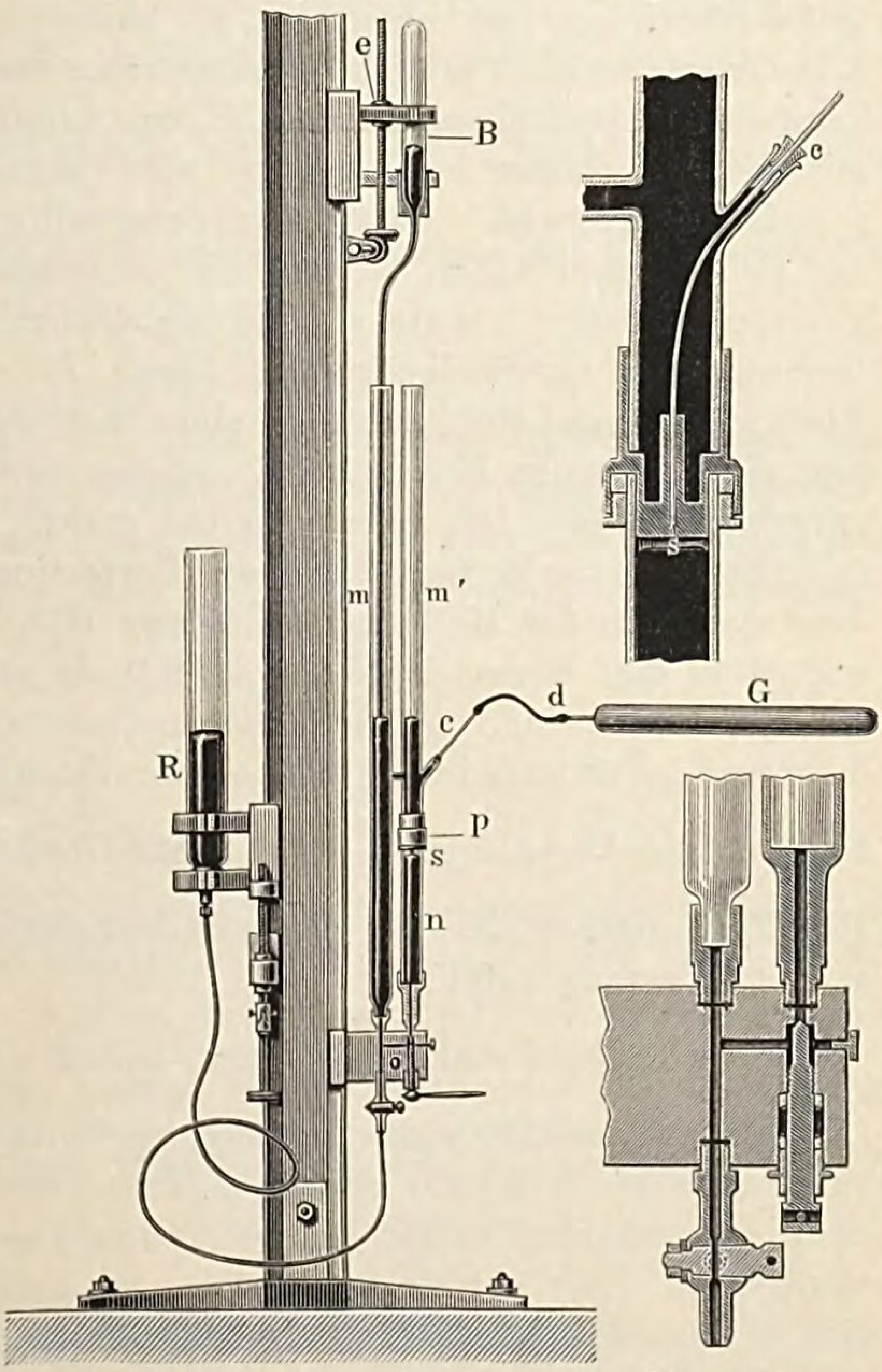


Fig. 78c.

1) Études sur le thermomètre à gaz etc. Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et Mesures, T. VI, 1888; Guillaume, Thermométrie de précision, p. 228.

des Barometers Bm, welches durch den Mechanismus e grob und fein gehoben und gesenkt werden kann. Hierdurch werden, wie bei Weinhold's Apparat, von den sonst nöthigen vier Ablesungen zwei erspart. Von den beiden vorzunehmenden Ablesungen erfolgt die eine als Einstellung an der Spitze s, welche knapp an der Stahlfassung des kürzeren Manometerschenkels anliegt, so dass der schädliche Raum über der Quecksilberkuppe sehr klein wird, die andere in dem weiteren Theile des Barometers bei B. Durch das rückwärts an der Tragsäule grob und fein verstellbare Quecksilberreservoir R, das durch eine stählerne Capillare mit dem Manometer communicirt, wird letzteres von unten her mit Quecksilber gespeist. Damit man eventuell auch den Barometerstand für sich ablesen kann, ist das mit m communicirende Rohr m' aufgesetzt. Dasselbe könnte also auch entbehrt werden. Sämmtliche zu beobachtende Quecksilberkuppen liegen in einer Verticallinie. Die Ablesungen geschehen mittelst eines Kathetometers mit Mikrometer und eines genauen Maassstabes, welcher vertical und parallel bei B aufgehängt wird. Das Barometerrohr enthält im weiteren Theile zwei feine Spitzen zur Ausmittelung der Correction wegen unvollständigen Vacuums nach der Methode von Arago (Bd. I, S. 485). Die Capillarcorrection fällt wegen der Weite der Röhren ganz weg, die Temperatur des Quecksilbers und des schädlichen Raumes v von s bis d wird an mehreren in verschiedener Höhe angebrachten Thermometern gemessen. Da auch das Verhältniss $\frac{v}{V_0}$ des schädlichen Raumes zum Gasgefäss sehr klein gemacht ist, so sind alle Bedingungen zu einer möglichst exacten Messung erfüllt.

Dieselbe beschränkt sich, wenn einmal die Constanten $\frac{v}{V_0}$ und γ (Ausdehnungscoëfficient des Gefässes) bestimmt sind, auf die Ablesungen am Manometer und zwar einmal, während das Gasgefäss im Eise liegt und dann, während es der Temperatur ausgesetzt ist, welche gemessen werden soll. Zur Controle kann auch noch eine Ablesung bei der Siedetemperatur gemacht werden. Die Berechnung der Temperatur erfolgt nach der Formel:

$$t = \frac{(H_t - H_0)\left(1 + \frac{v}{V_0}\frac{1}{(1+\alpha_v\,\vartheta)}\right)}{\alpha_p H_0 - \gamma H_t - (H_t - H_0)\frac{v}{V_0}\frac{\alpha_v}{(1+\alpha_v\,\vartheta)}} \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

welche man erhält, indem man die im §. 26 abgeleitete Formel für α_p nach t auflöst. Hierin bedeuten:

H_0 den Druck des Gases bei 0^0 C.,

H_t den Druck des Gases bei der zu messenden Temperatur t^0,

v das Volum des schädlichen Raumes (zwischen Quecksilberkuppe und Gasgefäss),

V_0 das Volum des Gasgefässes bei 0^0,
ϑ die Temperatur des schädlichen Raumes v,
γ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Gefässmateriales (für Glas im Mittel 0,000025),
α_p den Spannungscoëfficienten des angewendeten Gases (für trockene Luft = 0,00367),
α_v den Ausdehnungscoëfficienten desselben, wofür man hier auch α_p setzen kann, da es sich nur um Correctionsgrössen handelt.

Wäre $\frac{v}{V_0}$ sehr klein und die zu messende Temperatur nicht hoch, z. B. unter 60^0, so könnte man $\frac{v}{V_0}$ gleich Null setzen und bekäme einfach

$$t = \frac{H_t - H_0}{\alpha_p H_0 - \gamma H_t} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 2)$$

als angenäherten Werth. Will man jedoch die Correction wegen des schädlichen Raumes mit berücksichtigen, so führt folgende Rechnungsweise am bequemsten zum Ziele. Indem wir nämlich im Nenner des Ausdruckes 1) den Factor $(\alpha H_0 - \gamma H_t)$ herausheben, bekommen wir zunächst

$$t = \frac{H_t - H_0}{\alpha_p H_0 - \gamma H_t} \cdot \frac{1 + \frac{v}{V_0} \cdot \frac{1}{1 + \alpha_v \vartheta}}{1 - \frac{(H_t - H_0)}{\alpha_p H_0 - \gamma H_t} \cdot \frac{v}{V_0} \cdot \frac{\alpha_v}{1 + \alpha_v \vartheta}}.$$

Dieser Ausdruck muss für die praktische Rechnung vereinfacht werden. Im Nenner des zweiten Factors dürfen wir γH_t gegen $\alpha_p H_0$ vernachlässigen, da γ_t ungefähr den $1/_{146}$ Theil von α_p beträgt und $\frac{v}{V_0}$ ebenfalls nur ein sehr kleiner echter Bruch ist. Endlich können wir auch α_p statt α_v setzen. Hierdurch gewinnt dieser Factor die einfachere Form

$$\frac{1 + \frac{v}{V_0 (1 + \alpha_p \vartheta)}}{1 - \frac{v}{V(1 + \alpha_p \vartheta)} \cdot \frac{H_t - H_0}{H_0}} = 1 + \frac{v}{V_0} \frac{1}{(1 + \alpha_p \vartheta)} \frac{H_t}{H_0}.$$

Die letztere Vereinfachung beruht auf der praktischen Rechnungsregel, dass ein Ausdruck von der Form $\frac{1 + \delta}{1 - \varepsilon}$ annähernd $= 1 + \delta + \varepsilon$ ist, wenn nur δ und ε gegen 1 sehr klein sind. Mithin wird der ganze Ausdruck für die zu messende Temperatur:

$$t = \frac{H_t - H_0}{\alpha_p H_0 - \gamma H_t} \cdot \left[1 + \frac{v}{V_0} \cdot \frac{1}{1 + \alpha_p \vartheta} \cdot \frac{H_t}{H_0}\right] \quad . \; . \; . \quad 3)$$

worin der eingeklammerte Ausdruck die Correction wegen der Capillarröhre enthält.

31 **Wasserstoffthermometer, Normaltemperaturscala, Vergleichung verschiedener Gas- und Quecksilberthermometer mit dem Wasserstoffthermometer.** Während die Ausdehnung des Quecksilbers bis zu ungefähr $^1/_7$ ihres Betrages von jener des Glases compensirt wird, beträgt die Glasausausdehnung nur etwa $^1/_{146}$ von jener der Gase. Und da überdies beim Gasthermometer leicht jedesmal die Glasausdehnung genau bestimmt und in Rechnung gebracht werden kann, so fällt hiermit die Hauptfehlerquelle, die dem Quecksilberthermometer anklebt, für das Gasthermometer fort. Es handelt sich nur mehr um die Wahl des Gases, dessen Drucksteigerung bei constantem Volum als Maass der Temperatur conventionell festgesetzt werden soll. Früher hat man der Bequemlichkeit wegen trockene Luft dazu gewählt. Die Ueberlegung, dass das Wasserstoffgas am weitesten von seiner Condensation entfernt ist und am genauesten dem Gesetze von Boyle-Mariotte folgt, also dem Ideal eines vollkommenen Gases am nächsten kommt, hat für dasselbe den Ausschlag gegeben. Das internationale Comité für Maass und Gewichte hat daher in seiner Sitzung vom 15. October 1887 beschlossen, unter Beibehaltung der Fundamentalpunkte und der Centesimaltheilung der Celsiusscala als Normaltemperaturscala diejenige zu definiren, welche auf der Drucksteigerung des Wasserstoffs bei constantem Volum beruht. Als Anfangsdruck bei 0° wurde der einer Quecksilbersäule von 1 m Höhe gewählt[1]).

Es ist klar, dass man sich dieses Thermometers nicht für gewöhnlich direct bedienen wird, denn dazu wäre es viel zu umständlich handzuhaben. Es soll nur dazu dienen, die anderen im Gebrauche befindlichen Thermometer damit zu vergleichen, um ihre Angaben auf die gewählte Normalscala umrechnen zu können.

Mittelst des im vorigen Paragraphen beschriebenen Apparates sind von Chappuis[2]) im internationalen Maass- und Gewichtsbureau in Sèvres bei Paris sehr sorgfältige Vergleichungen des Wasserstoffthermometers mit dem Stickstoffthermometer und dem Kohlendioxydthermometer, sowie mit dem Quecksilberthermometer aus französischem Hartglas ausgeführt worden. Leider fehlen ebenso genaue Vergleiche zwischen Luftthermometer und Wasserstoffthermometer; doch wird man kaum weit fehlgehen, wenn man für das erstere die Zahlen des Stickstoffthermometers gelten lässt. Vergleichszahlen zwischen Thermo-

[1]) Diese Festsetzung hat geringere Bedeutung, da der Spannungscoëfficient sich insbesondere beim Wasserstoff mit dem Drucke fast gar nicht ändert; sie ermöglicht, die Kuppe c in Fig. 78a zugleich mit den beiden anderen Kuppen in derselben Verticale zu beobachten, was nicht möglich wäre, wenn man als Anfangsdruck Atmosphärendruck festgesetzt hätte. Zudem wird das Instrument empfindlicher, wenn man den Anfangsdruck höher wählt.

[2]) Guillaume, Traité de la Thermométrie, p. 257.

metern aus deutschem Glase und Wasserstoffthermometern sind von Marek[1]) mitgetheilt worden. Wir theilen diese Zahlen mit in den nachstehenden Tafeln I und II. Die Tafel III enthält noch Vergleiche des Luftthermometers mit dem Quecksilberthermometer aus Thüringer Glas von Grunmach[2]) und mit solchem aus Jenenser Normalglas von

I. Tabelle zur Umrechnung auf die Normalscala des Wasserstoffthermometers nach Chappuis.

Temperatur	Stickstoffthermometer		Kohlendioxydthermometer	
	Correction	wahrscheinl. Fehler	Correction	wahrscheinl. Fehler
— 25°	+ 0,016 [3])	± 0,003	+ 0,094	± 0,003
— 20	14	2	71	2
— 15	10	1	51	2
— 10	7	1	32	1
— 5	+ 0,004	0,000	+ 0,015	0,000
0	0,000		0,000	
+ 5	— 0,003	0,000	— 0,013	0,000
+ 10	6	1	25	1
+ 15	8	1	35	1
+ 20	10	1	43	1
+ 25	11	1	50	1
+ 30	11	1	54	1
+ 35	11	1	57	1
+ 40	11	1	59	1
+ 45	10	1	60	1
+ 50	9	1	59	1
+ 55	7	1	57	2
+ 60	5	2	53	2
+ 65	3	2	49	3
+ 70	— 0,001	2	44	3
+ 75	+ 0,001	2	38	3
+ 80	2	2	31	3
+ 85	3	2	24	3
+ 90	3	2	16	3
+ 95	2	1	8	2
+ 100	0,000	0,000	0,000	0,000

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Bd. X, 283, 1890.

[2]) Metronomische Beiträge der kaiserl. Normal-Aichungscommission zu Berlin, Nr. 3.

[3]) Nach Olszewski stimmt das Stickstoffthermometer mit dem Wasserstoffthermometer bis — 150° auf 1 Grad genau überein. Nach L. Holborn und W. Wien beträgt die Differenz zwischen dem letzteren und dem Luftthermometer, also auch dem Stickstoffthermometer bis — 190°, nicht mehr als 0,6°, um welchen Betrag das Wasserstoffthermometer höher steht.

II. Tabelle nach Chappuis und nach Marek zur Umrechnung der Angaben verschiedener Quecksilberthermometer auf die Normalscala des Wasserstoffthermometers.

Abgelesene Temperatur	Französisches Hartglasthermometer von Tonnelot (Chappuis)	Französisches Hartglasthermometer von Alvergniat (Marek)	Franz. Krystallthermometer von Alvergniat (Marek)	Jenenser Normalglas (Marek)	Thüringer Glas 1830/40 (Marek)	Thüringer Glas 1888 (Marek)
	Correctionen in Tausendstel Graden					
— 20	+ 0,172	—	—	—	—	—
— 10	+ 73	—	—	—	—	—
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
+ 10	— 52	— 44	— 60	— 56	— 86	— 72
20	— 35	— 73	— 100	— 91	— 149	— 125
30	— 102	— 91	— 125	— 109	— 191	— 159
40	— 107	— 98	— 134	— 111	— 213	— 178
50	— 103	— 96	— 132	— 103	— 216	— 180
60	— 90	— 86	— 118	— 86	— 201	— 168
70	— 72	— 70	— 96	— 64	— 171	— 143
80	— 50	— 50	— 68	— 41	— 127	— 106
90	— 26	— 26	— 35	— 18	— 69	— 58
100	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Wiebe u. Böttcher[1]), welch letztere Vergleichungen bis zu 300° reichen. Die bei den einzelnen Thermometern aufgeführten Zahlen geben, mit Rücksicht auf ihr Zeichen zu der in der ersten Columne angegebenen Temperatur addirt, die Normaltemperatur des Wasserstoffthermometers (bezw. des Luftthermometers).

Wir wollen diesen Paragraphen nicht schliessen, ohne nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass die Scala des Wasserstoffthermometers ebenfalls eine rein willkürliche, wenn auch zweckmässig gewählte ist. Wir dürfen nicht sagen, sie sei „richtiger“ als die anderen Scalen. Sie ist weder richtig noch unrichtig, sie ist nur „gültig“, weil wir sie als die geltende proclamirt haben. Eine glücklicherweise mit dieser Normalscala sehr nahe übereinstimmende „absolute Scala“, deren Definition ganz unabhängig von der willkürlichen Wahl irgend eines speciellen Stoffes ist, werden wir später in der Thomson'schen Scala kennen lernen.

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde, Bd. X, 223, 1890.

III. Tabelle zur Umrechnung auf Luftthermometer.

Abgelesene Temperatur	Nach Grunmach	Nach Wiebe u. Böttcher	Abgelesene Temperatur	Nach Grunmach	Nach Wiebbe u. Böttcher
	Thüringer Glas (neuerer Zusammensetzung)	Jenenser Normalglas		Thüringer Glas (neuerer Zusammensetzung)	Jenenser Normalglas
— 20	+ 0,03	+ 0,153	+ 150	—	+ 0,10
— 10	+ 0,02	+ 0,067	+ 160	—	+ 0,10
0	+ 0,00	0,000	+ 170	—	+ 0,08
+ 10	+ 0,03	— 0,049	+ 180	—	+ 0,06
+ 20	+ 0,11	— 0,083	+ 190	—	+ 0,02
+ 30	+ 0,12	— 0,103	+ 200	—	— 0,04
+ 40	+ 0,08	— 0,110	+ 210	—	— 0,11
+ 50	—	— 0,107	+ 220	—	— 0,21
+ 60	—	— 0,096	+ 230	—	— 0,32
+ 70	—	— 0,078	+ 240	—	— 0,46
+ 80	—	— 0,054	+ 250	—	— 0,63
+ 90	—	— 0,028	+ 260	—	— 0,82
+ 100	—	0,000	+ 270	—	— 1,05
+ 110	—	+ 0,03	+ 280	—	— 1,30
+ 120	—	+ 0,05	+ 290	—	— 1,58
+ 130	—	+ 0,07	+ 300	—	— 1,91
+ 140	—	+ 0,09			

(Zu den Werten von — 20 bis + 40 nach Grunmach: wahrscheinlicher Fehler = 0,013)

Differentialgasthermometer. Bei den bisher beschriebenen Gas- (Luft-) thermometern wurde der Druck des Gases mittelst eines Quecksilbermanometers entweder in der Weise bestimmt, dass man zu der Ueberhöhe der Quecksilbersäule im offenen Schenkel den gleichzeitig am Barometer gemessenen Atmosphärendruck hinzuaddirt (Rudberg, Régnault, Magnus, Jolly), oder indem man diesen Schenkel oben verschloss und luftleer machte, so dass gewissermaassen Manometer mit Barometer zusammen den längeren Manometerschenkel bildeten (Weinhold), oder indem man den offenen Schenkel als Gefäss eines Gefässbarometers benutzte (Chappuis). Es ergiebt sich aber noch die Möglichkeit, den längeren Manometerschenkel mit einem geschlossenen gaserfüllten Recipienten in Communication zu setzen, dessen Druck man durch Constanthalten des Volums und der Temperatur auf gleich bleibender Höhe erhält und zu dem Druck der Quecksilberhöhe hinzuzählt. Das letztere ist wenigstens angenähert möglich, indem man die Capacität der Manometerröhre verschwindend klein macht gegenüber der Capacität des Reservoirs. Eine Reihe solcher Constructionen hat der Verfasser[1]) angegeben. Fig. 79 stellt eine derselben 32

[1]) Pfaundler, Ueber Differentialluftthermometer. Wiener Akad. Bericht, Bd. LXXII, 1875.

dar. Die mit dem Thermometergefässe L verbundene Capillarröhre mündet in dem Gefässe L' unter Quecksilber. Man erhitzt L einmal, während L' von Eis umgeben ist, etwas höher als die höchste zu messende Temperatur beträgt, senkt dann auch L ins Eis und markirt den Nullpunkt dort, wo sich die Quecksilberkuppe einstellt. Sodann bestimmt man in ähnlicher Weise den Siedepunkt des Wassers und trägt die so erhaltene Scala abwärts auf. Wenn man die Gefässe L und L' ziemlich gross wählt, ist das Verfahren bei höherer Temperatur immer noch viel genauer, als die Messung mit dem Quecksilberthermometer, und da die Scala ein- für allemal bleibt, auch gar nicht unbequem. Eine noch grössere Genauigkeit erreicht man dadurch, dass man auch noch einen höheren Temperaturpunkt, z. B. den Siedepunkt des Quecksilbers $= 350^0$ oder den des Schwefels, welcher nach Weinhold bei 760,2 mm Druck $448{,}4^0$ C. beträgt und für je 1 mm Druckänderung um $0{,}081^0$ sich ändert, empirisch aufträgt; man eliminirt dadurch die Fehler der Capillarwirkungen und der vernachlässigten Correctionen zum grössten Theile.

Fig. 79.

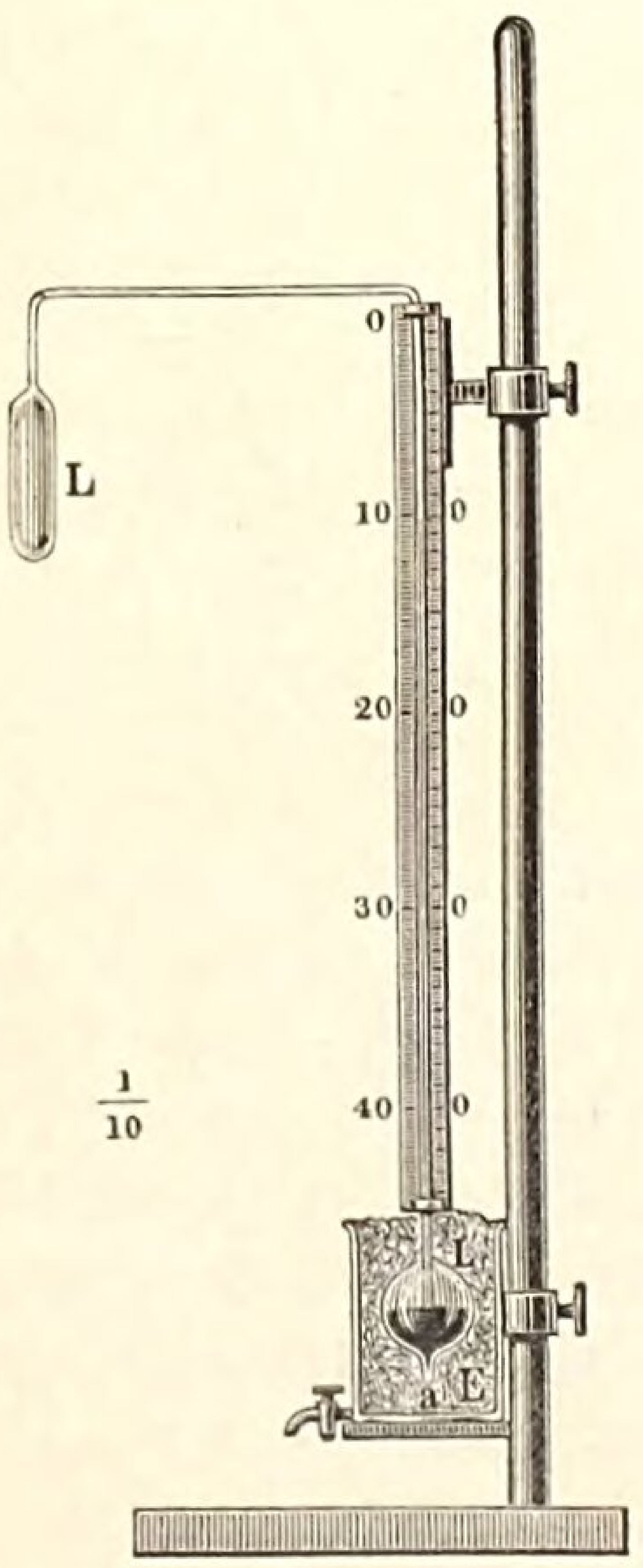
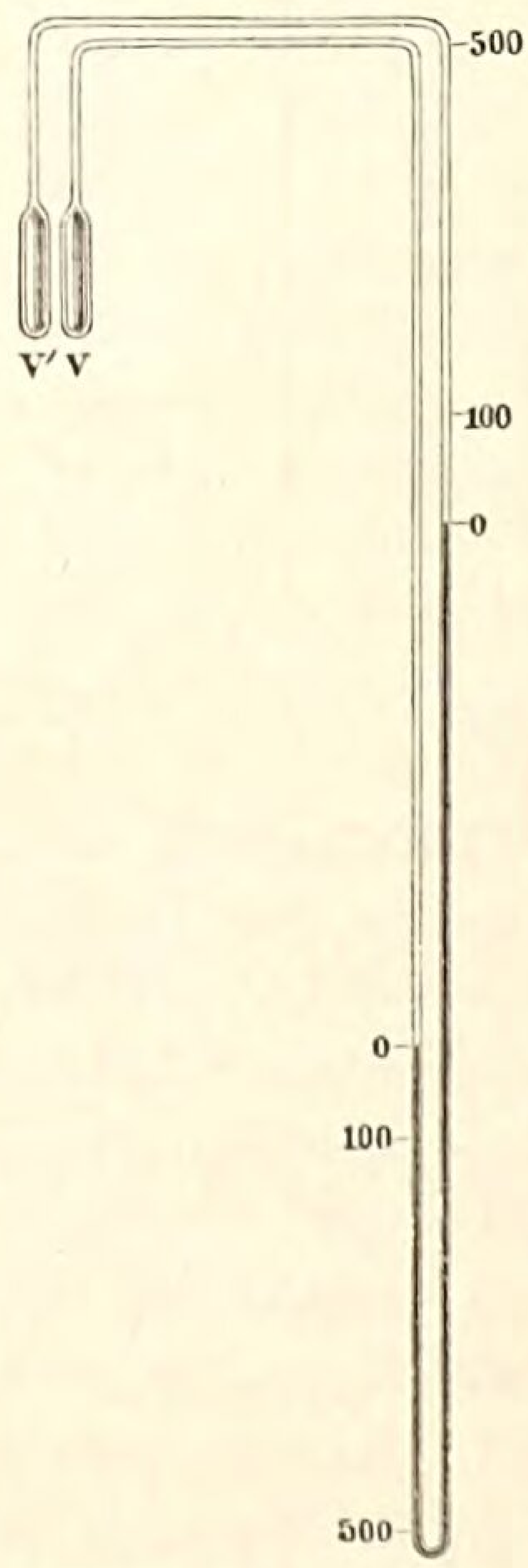


Fig. 80.



Berthelot hat ein ähnliches Instrument construirt, bei welchem das Eisgefäss entfällt und das Luftgefäss L' mit der Atmosphäre communicirt. Dadurch wird natürlich die Scala vom Luftdrucke abhängig, weshalb Berthelot vorschlägt, vor jeder Messung den Stand des Apparates für den Siedepunkt des Wassers und des Schwefels neu zu bestimmen, eine Methode, die sich wegen ihrer Umständlichkeit kaum empfehlen dürfte.

Doppelgefässluftthermometer hat der Verf. ein Instrument genannt, dessen wesentliche Einrichtung durch Fig. 80 dargestellt wird. Die beiden Gefässe, welche beide derselben zu messenden Temperatur ausgesetzt werden, enthalten Luft verschiedenen Druckes, deren Druckdifferenz durch die Differenz der Quecksilbersäulen im Capillarmanometer gemessen wird. Da der Druck der Luft der absoluten Temperatur

derselben proportional ist, so muss auch die Druckdifferenz der letzteren proportional sein. Man kann also auch dieses Instrument mit einer bleibenden Scala versehen, indem man es bei 0⁰ und 100⁰ oder bei noch höherer Temperatur beobachtet. Näheres hierüber findet sich an der oben citirten Stelle.

Endlich hat auch Mitscherlich (Tageblatt der Grazer Naturf.-Vers.) ein compendiöses Luftdruckthermometer zur Messung sehr hoher Temperaturen beschrieben.

Hierher gehören auch die längst bekannten Differentialluftthermometer von Leslie, Fig. 81, und von Rumford, Fig. 82.

Beide Instrumente sind nur bestimmt, Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Luftgefässen L und L' zu messen. Leslie's

Fig. 81.

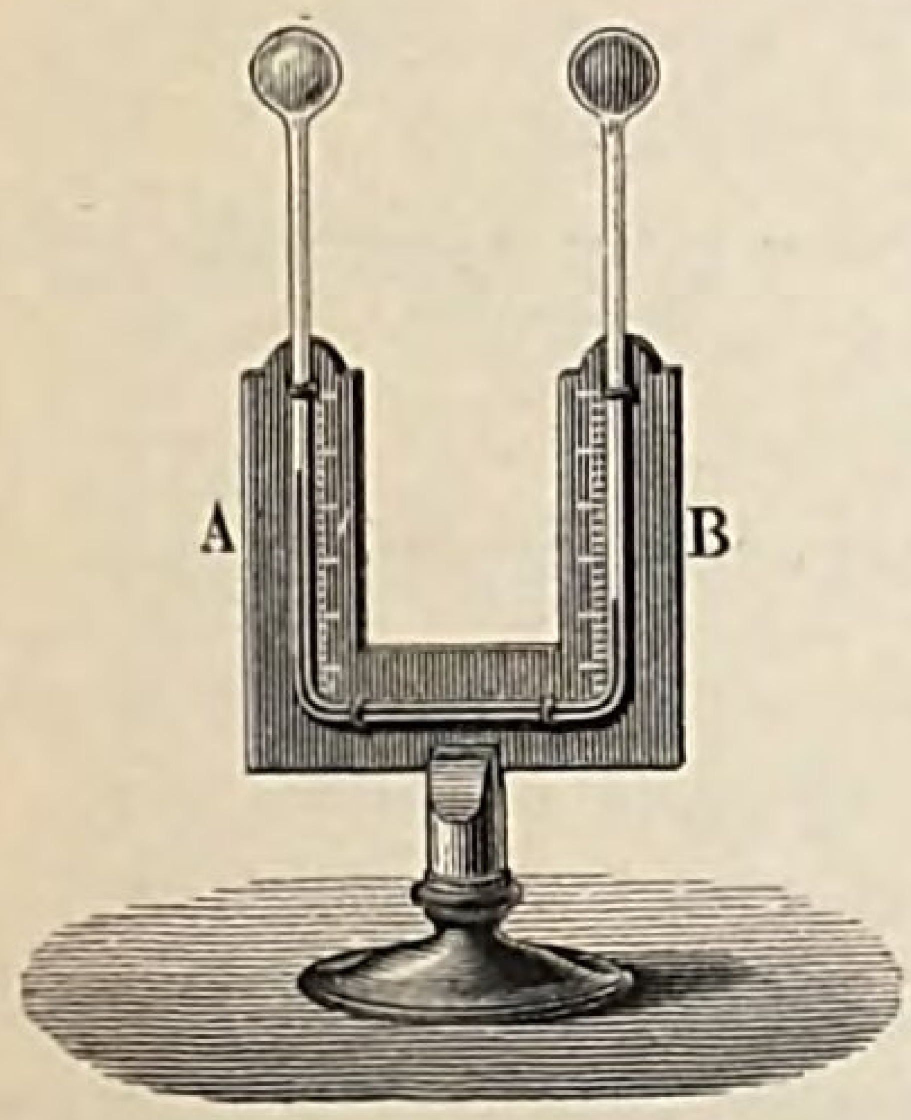
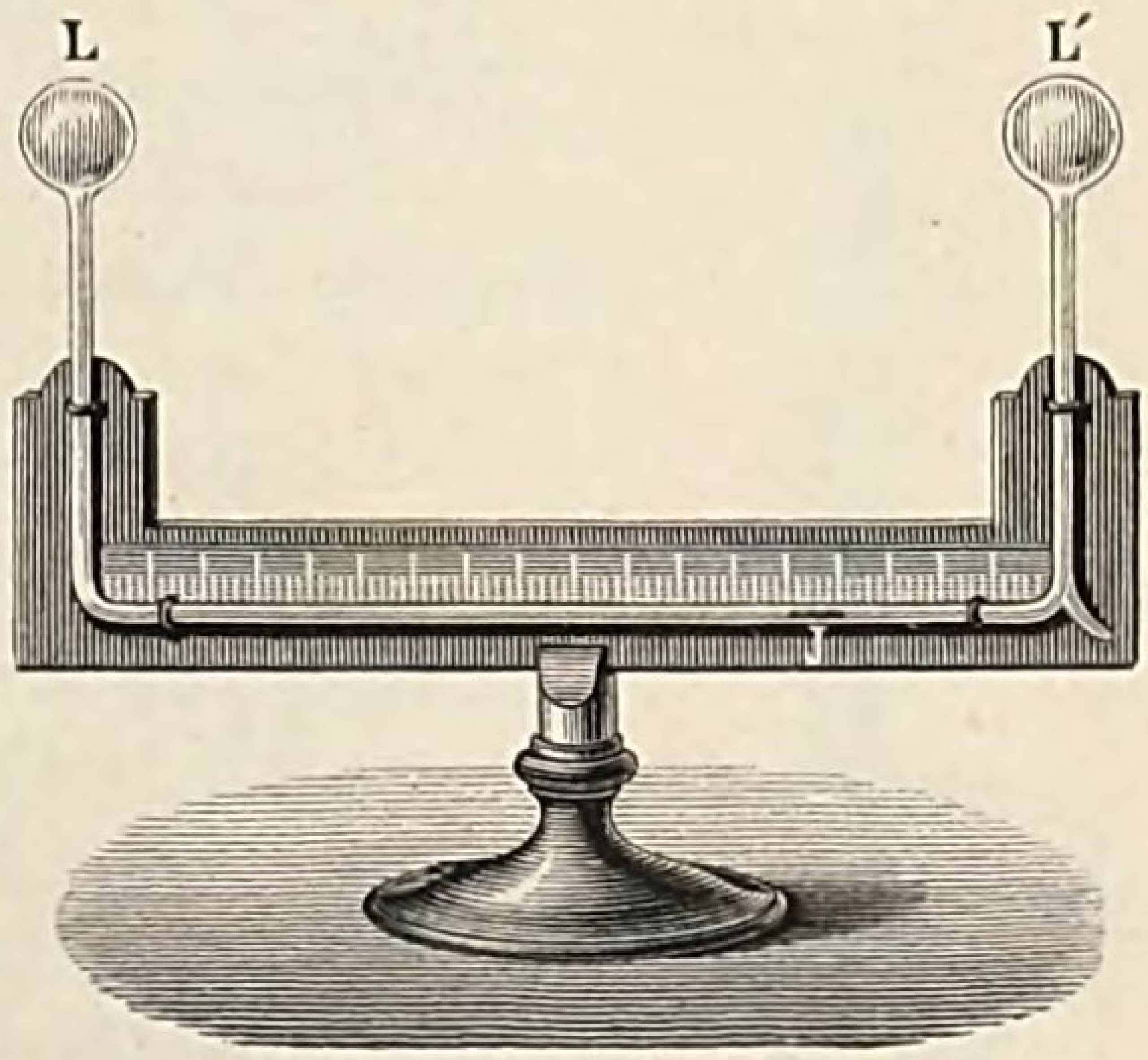


Fig. 82.



Instrument ist ein Druckthermometer, jenes Rumford's ein Ausdehnungsthermometer. Bei ersterem wird gewöhnlich die eine Kugel geschwärzt und dann dient es zu dem speciellen Zwecke, die Intensität strahlender Wärme zu messen. Keines der beiden Thermometer kann Anspruch auf Genauigkeit erheben, dagegen sind sie ziemlich empfindlich als Thermoskope, indem sie sehr geringe Temperaturdifferenzen erkennen lassen. Diese Empfindlichkeit wird erhöht, wenn man statt Quecksilber eine leichtere Flüssigkeit, z. B. gefärbte Schwefelsäure, anwendet.

Reduction der Gasvolumina auf den Normalzustand. 33

Sollen Gasmengen mit einander mittelst ihrer Volumina verglichen werden, so muss dies bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur geschehen. Man ist übereingekommen, die Gasvolumina bei einem Drucke gleich dem einer Quecksilbersäule von 760 mm und einer Temperatur von 0⁰ C. mit einander zu vergleichen und sagt, ein Gas, welches sich bei diesem Drucke und dieser Temperatur befindet, habe den Normalzustand.

Besitzt ein Gasquantum anderen Druck und andere Temperatur, so heisst man die Berechnung jenes Volums desselben, welches dem Normalzustande entspricht, die Reduction des Gasvolums auf den Normalzustand. Diese Rechnung erfolgt mit Zugrundelegung der Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac nach den in §. 27 abgeleiteten Formeln, indem man die geringen Abweichungen von jenen Gesetzen vernachlässigt.

Ist also:

$V_{p,t}$ das Volum eines Gasquantums beim Drucke p und der Temperatur t,

$V_{n,0}$ das Volum desselben Gasquantums bei einem Normaldrucke von 760 mm und der Temperatur 0° C.,

so gilt die Gleichung:

$$\frac{V_{p,t} \cdot p}{272{,}5 + t} = \frac{V_{n,0} \cdot 760}{272{,}5},$$

wobei — 272,5 der absolute Nullpunkt $= -\dfrac{1}{0{,}003667}$ ist. Daraus folgt

$$V_{n,0} = V_{p,t}\frac{p}{760} \cdot \frac{272{,}5}{272{,}5 + t} = \frac{V_{p,t}}{(1 + 0{,}00367\,t)}\frac{p}{760} \quad \cdot \quad \cdot \quad 1)$$

Beispiele:

1. In einem Recipienten, Fig. 83, sei ein trockenes Gas durch Quecksilber abgesperrt. Die Temperatur der Umgebung betrage 15° C., die Höhe der Quecksilbersäule *ab* betrage (an der Millimeterscala auf dem Glase abgelesen) 200,6 mm. Das Volum (an der Volumscala des Recipienten abgelesen) sei = 25,2 ccm. Ein daneben aufgehängtes, also auf derselben Temperatur befindliches Barometer gebe an seiner Messingscala die Höhe 732,4 mm. Wie gross ist das Volum im Normalzustande?

 Wir reduciren die beiden Quecksilberhöhen auf 0°:

 Mittlerer Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zwischen 0° und 20° . . . = 0,000181

 Linearer Ausdehnungscoëfficient des Messings = 0,000019

 Anzuwendender Ausdehnungscoëfficient für das Barometer = 0,000162

 Reducirter Barometerstand

 $$= \frac{732{,}4}{1 + 0{,}000162 \times 15} = 730{,}65 \text{ mm.}$$

 Bei der Reduction der Quecksilbersäule *ab* wenden wir, da der Ausdehnungscoëfficient des Glases sehr klein und über-

dies die Theilung meist bei Zimmertemperatur angefertigt ist, den Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers 0,000181 an und haben also:

Reducirte Quecksilbersäule *a b*

$$= \frac{200,6}{1 + 0,000181 \times 15} = 200,06 \text{ mm.}$$

Das Gas steht daher unter einem Drucke

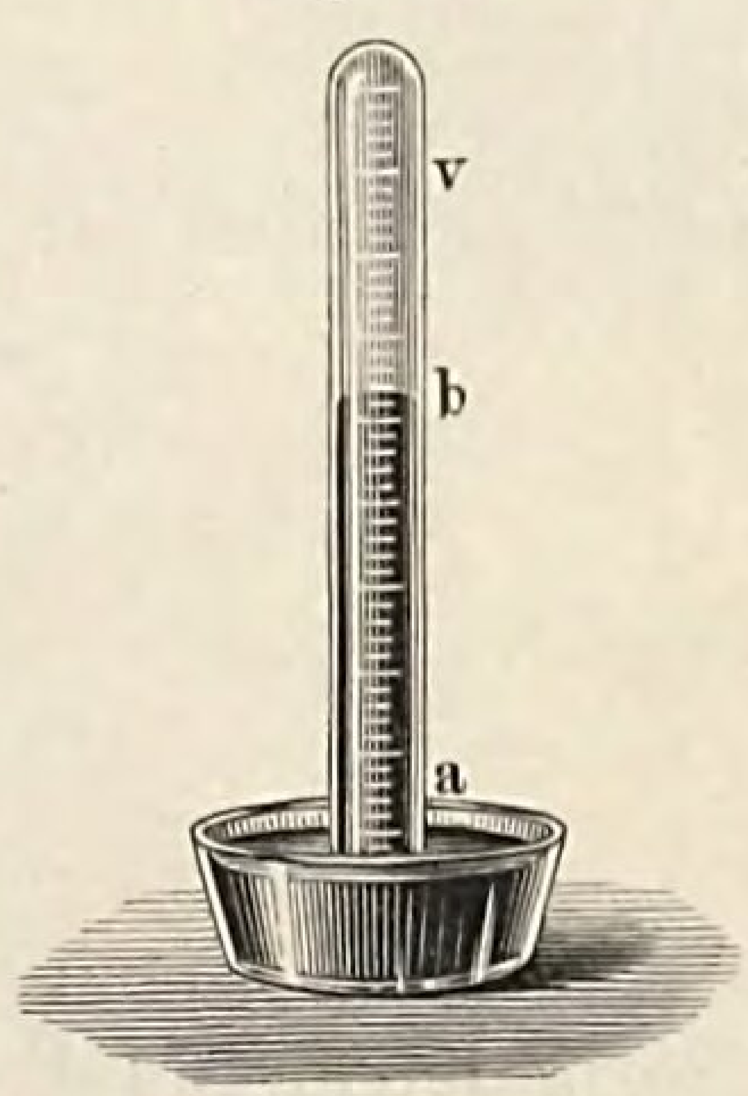
$$= 730,65 - 200,06 = 530,59 \text{ mm,}$$

das reducirte Gasvolum ist daher

$$= \frac{25,2}{1 + 0,00367 \times 15} \cdot \frac{530,59}{760} = 16,67 \text{ ccm.}$$

Wäre der Recipient bei 0° kalibrirt und man wollte auf die Glasausdehnung Rücksicht nehmen, so hätte man noch mit $1 + \gamma t$, also hier, wenn wir $\gamma = 0,000025$ setzen, mit $1 + 0,000025 \times 15$ zu multipliciren. Die dadurch gewonnene Verbesserung würde in diesem Beispiele nur 0,01 ccm betragen, also innerhalb der unvermeidlichen Beobachtungsfehler fallen.

Fig. 83.



2. Das Gas sei statt mittelst Quecksilbers mit Wasser abgesperrt, die Höhe der Wassersäule betrage 136 mm, Temperatur und Barometerstand seien dieselben, wie im vorigen Beispiele.

Die Aenderung des specifischen Gewichtes des Wassers als zu unbedeutend vernachlässigend, finden wir zunächst, dass 136 mm Wassersäule einer Quecksilbersäule von $\frac{136}{13,59} = 10,00$ mm entsprechen. Mithin wäre der Druck $= 730,65 - 10,00 = 720,65$ mm.

Hier aber kommt noch ein Nebenumstand in Betracht. Das Wasser entwickelt Dämpfe, die sich dem Gase beimischen und dessen Volum oder dessen Druck vermehren. In der Regel will man aber das Volum des trockenen Gases kennen lernen. Man hat daher von dem beobachteten Drucke des feuchten Gases den Druck des Wasserdampfes in Abzug zu bringen. Den letzteren erhält man, indem man in der später mitzutheilenden Tabelle der Spannkräfte des gesättigten Wasserdampfes den zu 15° gehörigen Druck aufsucht. Derselbe beträgt 12,70 mm. Mithin ist der Druck des trockenen Gases $= 720,65 - 12,70 = 707,95$ mm und sein reducirtes Volum

$$\frac{25,2}{1 + 0,00367 \times 15} \cdot \frac{707,95}{760} = 22,25 \text{ ccm.}$$

In ähnlicher Weise geht man auch bei über Quecksilber abgesperrten Gasen vor, wenn dieselben feucht sind. Da es leichter gelingt, ein Gas ganz mit Wasserdämpfen zu sättigen, als ganz vollkommen zu trocknen, so zieht man es gewöhnlich vor, dasselbe im feuchten Zustande zu messen. Es genügt dazu, einen Tropfen Wasser in den Gasraum zu bringen und zu warten, bis sich das Volum nicht mehr ändert.

Bezeichnen wir mit S_{no} das specifische Gewicht einer gegebenen Gasmasse bei 0^0 C. und einem Druck von 760 mm, mit S_{pt} das specifische Gewicht derselben Gasmasse bei t^0 und unter dem Drucke p, so haben wir

$$S_{no} = \frac{P}{V_{no}}$$

und

$$S_{pt} = \frac{P}{V_{pt}}$$

wenn P das absolute Gewicht der Gasmasse bezeichnet. Wir haben also

$$\frac{S_{no}}{S_{pt}} = \frac{V_{pt}}{V_{no}} = \frac{760}{p}(1 + \alpha t)$$

und

$$S_{no} = S_{pt}\frac{760}{p}(1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

eine Gleichung, nach welcher man das specifische Gewicht eines Gases im Normalzustande berechnen kann, wenn es für die Temperatur t^0 und den Druck p bekannt ist.

Für irgend ein anderes Gas würde man haben

$$S'_{no} = S'_{pt}\frac{760}{p}(1 + \alpha t) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 3)$$

und wenn man Gleichung 2) durch Gleichung 3) dividirt

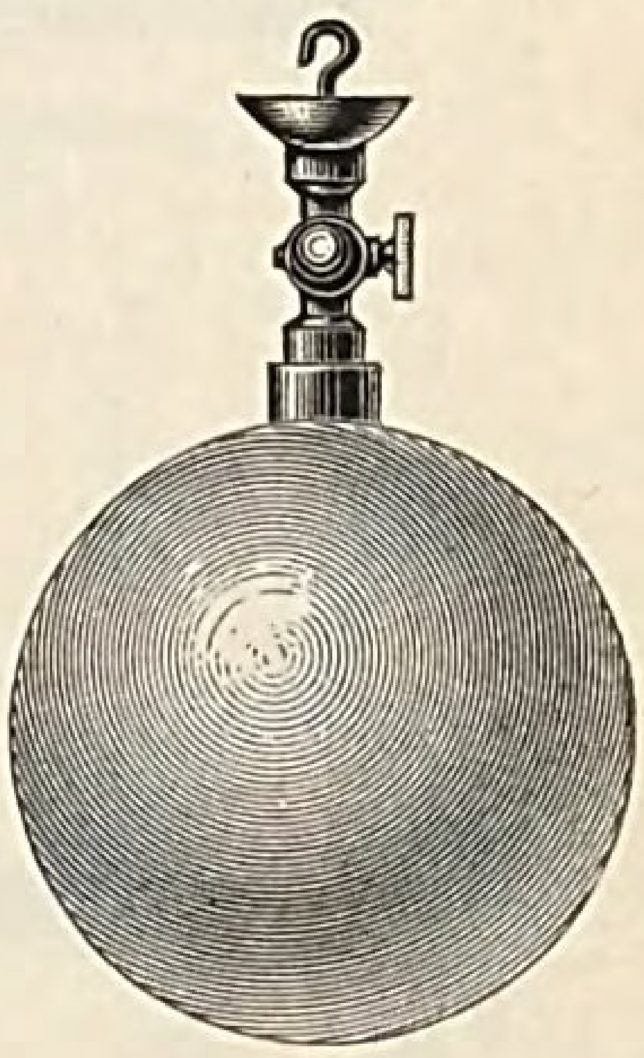
$$\frac{S_{no}}{S'_{no}} = \frac{S_{pt}}{S'_{pt}}.$$

Aus dieser Gleichung folgt, dass die specifischen Gewichte zweier verschiedenen Gase stets in demselben Verhältnisse zu einander stehen, so lange beide gleiche Temperatur haben und gleichem Drucke ausgesetzt sind. Bei der Temperatur der Rothglühhitze also, wie bei der Temperatur von 0^0 C., unter dem Drucke von 10 Atmosphären, wie unter dem einer einzigen, wird das specifische Gewicht des Wasserstoffs z. B. immer 0,0688, also ungefähr $^1/_{15}$ von dem specifischen Gewichte der unter gleichen Verhältnissen sich befindenden atmosphärischen Luft sein. Es bleibt dies so lange und so genau wahr, als beide Gase dem Mariotte'schen Gesetze folgen und der Coëfficient α für beide denselben Werth hat.

Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase. 34

Bei dem, was früher über das specifische Gewicht der Körper gesagt wurde, war der Einfluss der Wärme ganz ausser Acht gelassen worden. Bei festen und flüssigen Körpern ist auch in der That die Ausdehnung innerhalb der Temperaturgrenzen, zwischen welchen man die zur Bestimmung des specifischen Gewichtes nöthigen Operationen vornimmt, so gering, dass man, wo nicht grosse Genauigkeit nöthig ist, den Wärmeeinfluss ganz vernachlässigen kann.

Fig. 84.



Auf das specifische Gewicht der Gase aber hat die Wärme einen so bedeutenden Einfluss, dass man ohne ihre Berücksichtigung nicht einmal angenähert richtige Resultate erhält. Aus diesem Grunde kann erst hier von der Bestimmung der Dichtigkeit der Gase die Rede sein.

Um das specifische Gewicht der Luft zu bestimmen, wendet man einen Ballon von 8 bis 10 Liter Inhalt an, welcher mit einer Fassung versehen ist, die man auf eine Luftpumpe schrauben, und in welcher sich ein Hahn befindet, den man schliessen kann, wenn man evacuirt hat (Fig. 84). Die Capacität eines solchen Ballons findet man am besten dadurch, dass man genau das Gewicht des Wassers ermittelt, welches er fasst.

Ist das Volum V ermittelt, so wird er mit trockenem Gase gefüllt und gewogen. Es sei P das Gewicht des Ballons, wenn er bei t^0 und bei dem Barometerstande b mit trockenem Gase gefüllt ist.

Nun wird der Ballon evacuirt und nachdem die Spannkraft h des noch im Ballon zurückgebliebenen Gases bestimmt worden ist, abermals gewogen. Es sei P' das Gewicht des Ballons bei dieser zweiten Wägung, so ist

$$p = P - P'$$

das Gewicht des ausgepumpten Gases, und also ist

$$p' = p \frac{b}{b - h}$$

das Gewicht der gesammten Gasmasse, welche bei t^0 und unter dem Drucke b den Ballon füllt. Den Formeln des vorigen Paragraphen zufolge ist demnach das specifische Gewicht des fraglichen Gases im Normalzustande

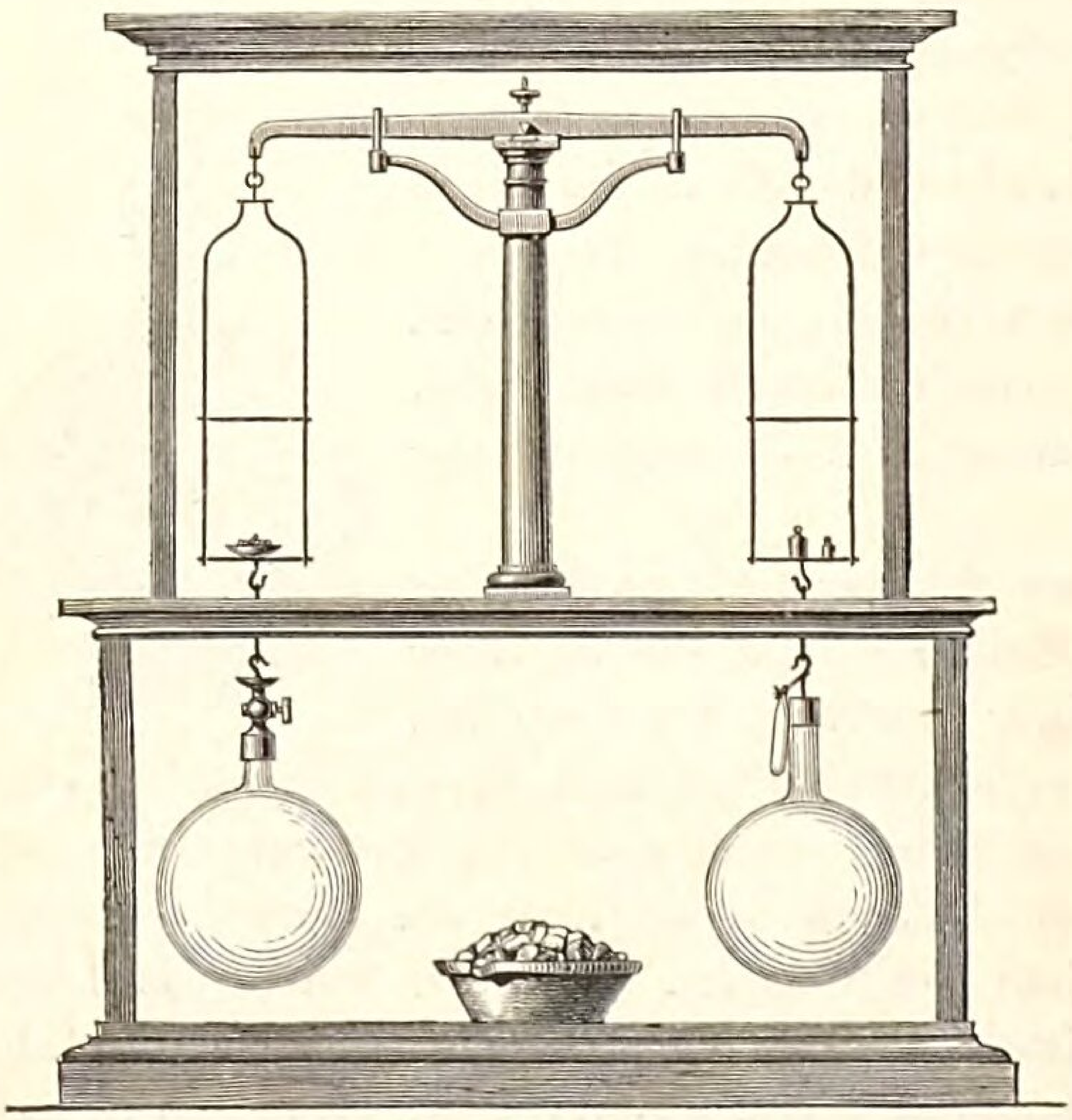
$$S_{no} = \frac{p}{V} \cdot \frac{760}{b - h} (1 + \alpha t).$$

Die nach dieser Formel berechneten Werthe sind aber **durchaus nicht genau**. Um genaue Werthe für das specifische Gewicht der Gase zu erhalten, müssen noch verschiedene Correctionen angebracht werden, namentlich wegen der Glasausdehnung, wegen des Gewichtsverlustes, welchen jeder von atmosphärischer Luft umgebene Körper erleidet etc.

Um diese mühsamen und doch immer noch Unsicherheiten mit sich führenden Correctionen zu vermeiden, hat Régnault die Beobachtungsmethode selbst verbessert.

Er nahm zwei Glasballons von 8 bis 10 Liter Inhalt, welche aus derselben Fabrik stammten, aus demselben Glashafen geblasen und so nahe als möglich gleich gross waren. Auf den Hals des grösseren Ballons wurde eine Fassung mit Hahn und Haken, auf den Hals des kleineren eine Fassung aufgeschraubt, welche nur mit einem Haken versehen war. Beide Ballons wurden mit Wasser gefüllt, an den Schalen einer starken Wage, Fig. 85, aufgehängt und die Wage mit Hülfe einer Tara ins Gleichgewicht gebracht. Werden nun beide Ballons in ein mit Wasser gefülltes Gefäss eingetaucht, so wird das Gleichgewicht gestört; man muss auf der Seite des grösseren Ballons n Gramme auflegen, um das Gleichgewicht wieder herzustellen.

Fig. 85.



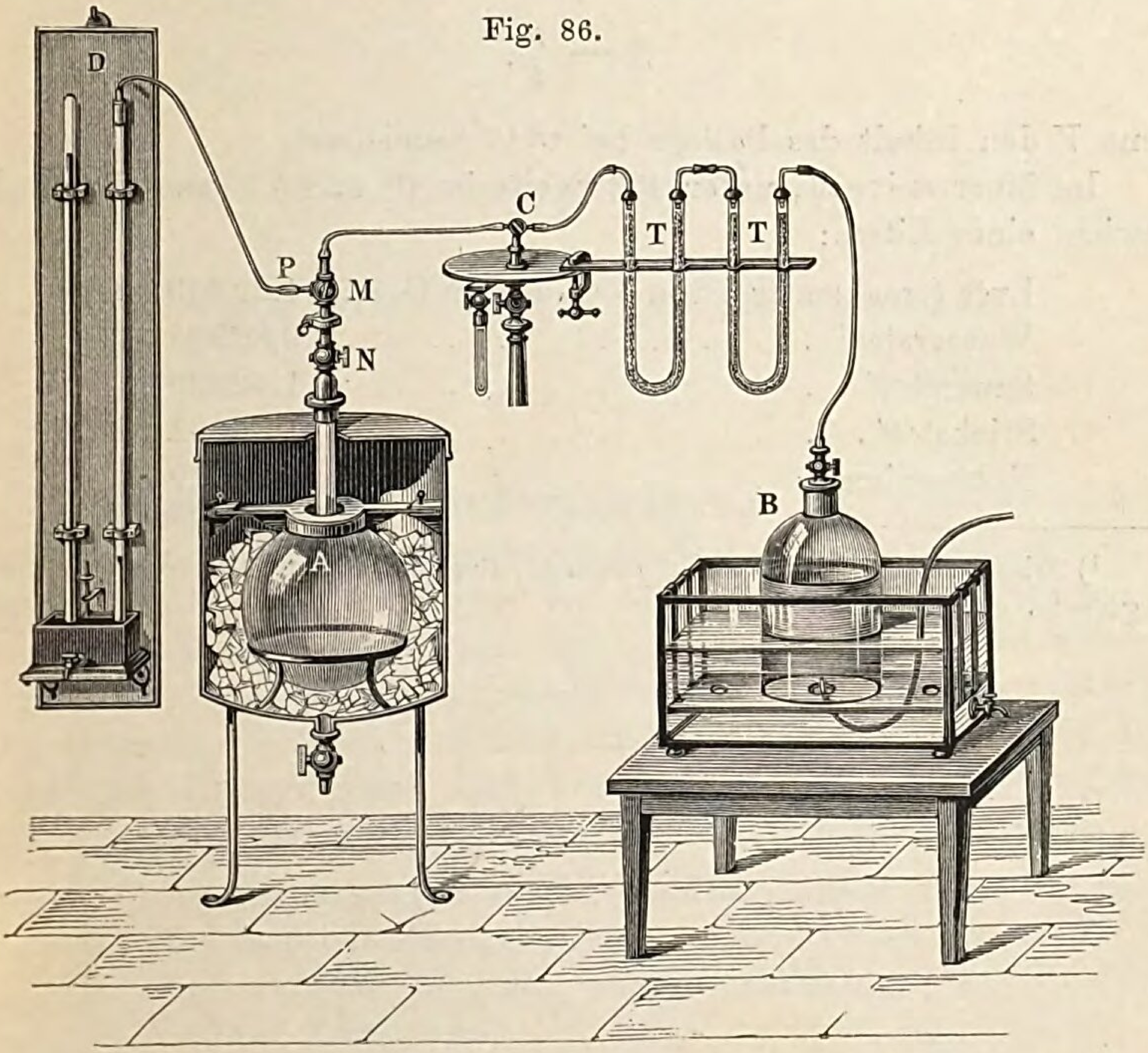
Régnault stellte nun eine geschlossene Glasröhre her, welche, in Wasser eingetaucht, gerade n Gramme an Gewicht verlor, und hing diese Röhre am kleineren Ballon an, wie Fig. 85 zeigt. — Durch dieses Anhängen ist nun das äussere Volum beider Ballons gleich gemacht, der Gewichtsverlust ist für beide derselbe, mögen sie nun in Wasser oder in Luft schweben. Auf diese Weise ist also eine Reduction der Wägung auf den leeren Raum nicht mehr nöthig.

Nach Herstellung der Anhängeröhre wird das Wasser der beiden Ballons wieder entfernt und der grössere derselben bei 0^0 C. mit dem wohl getrockneten Gase gefüllt, dessen specifisches Gewicht bestimmt werden soll. Es geschieht dies auf folgende Weise: Der Ballon A wird in einem passenden Gefässe, Fig. 86, mit Eis umgeben, und auf die Messingfassung desselben wird ein mit einem Dreiweghahn versehenes Verbindungsstück aufgeschraubt, an welchem zwei Röhren angesetzt sind, deren eine P zum Differentialbarometer D führt, während durch das Rohr MC entweder die Verbindung mit einer Luftpumpe oder mit einem Gasreservoir B hergestellt wird. Je nach der

Stellung des Hahnes C kann man den Ballon A evacuiren und dann aus B durch die Trockenröhren T Gas eintreten lassen.

Hat man nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen zum letzten Male evacuirt, so wird der Hahn M so gestellt, dass die Verbindung mit der Luftpumpe unterbrochen wird, während A mit dem Manometer verbunden bleibt, an welchem nun mittelst eines

Fig. 86.



Kathetometers die Höhendifferenz h der Quecksilberniveaus im Barometer und im Manometer abgelesen wird. Nach dieser Ablesung wird der Hahn N geschlossen und dadurch das Gasvolum V von der Temperatur 0 und dem Drucke h abgesperrt. Darauf wird das Zwischenstück abgeschraubt, der Ballon aus dem Eisgefässe genommen und abgetrocknet an die eine Schale der Wage angehängt, während an der anderen Schale der kleinere Ballon mit dem Röhrchen hängt und das Gleichgewicht der Wage durch Taragewicht hergestellt wird.

Nach Vollendung dieser Operation wird der Ballon A wieder in das Eisgefäss zurückgebracht und der Hahn N geöffnet. Das Gas dringt durch die Trockenröhren in den Ballon ein und füllt ihn unter dem Drucke der Atmosphäre, den wir mit H bezeichnen wollen. Es ist also jetzt eine Gasmenge vom Volum V, der Temperatur 0 und dem Drucke $H - h$ eingeströmt. Eine abermalige Wägung lehrt das Gewicht P dieser Gasmasse kennen.

Auf den Normaldruck reducirt, würde das Gewicht dieser Gasmenge sein

$$p = P\frac{760}{H - h}.$$

Das specifische Gewicht des Gases im Normalzustande (das specifische Gewicht des Wassers zur Einheit genommen) ist alsdann

$$S = \frac{p}{V},$$

wenn V den Inhalt des Ballons bei 0° C. bezeichnet.

Im Meeresniveau, unter 45° Breite ist 0° und 760 mm Druck das Gewicht eines Liters:

Luft (trocken, frei von CO_2 und NH_3) .	1,29349 g [1])
Wasserstoff	0,089551 „
Sauerstoff	1,429234 „
Stickstoff	1,25461 „
Kohlendioxyd	1,96519 „

[1]) Diese Zahlen sind nach neueren Bestimmungen von Jolly, Rayleigh etc. corrigirt.

Zweites Capitel.

Von den Aggregatzuständen.

Uebersicht der Erscheinungen. Wir wenden uns jetzt, 35
nachdem wir die Ausdehnung durch die Wärme besprochen, zu anderen Wirkungen derselben und zwar vor Allem zu den Veränderungen des Aggregatzustandes der Körper. In §. 11 des ersten Bandes, Seite 27, haben wir dreierlei Aggregatzustände aufgeführt und charakterisirt, den festen, den flüssigen und den gasförmigen. Es giebt daher sechs verschiedene Arten der Veränderung des Aggregatzustandes, wovon je zwei als entgegengesetzte Processe zusammengehören:

I. Die festen Körper werden tropfbar flüssig: Schmelzen.
II. Die tropfbar flüssigen werden fest: Erstarren.
III. Die tropfbar flüssigen werden gasförmig: Verdampfen oder Vergasen.
IV. Die gasförmigen werden tropfbar flüssig: Condensation.
V. Die festen werden gasförmig: Directes Verdampfen oder Verflüchtigung.
VI. Die gasförmigen werden fest: Sublimation.

Diese Ausdrücke werden nicht immer alle streng aus einander gehalten. Man gebraucht z. B. Verdampfung und Verflüchtigung gegenseitig für dieselben Vorgänge, auch bezeichnet man mit Sublimation oft die beiden auf einander folgenden Processe V. und VI. zusammengenommen, so wie man die auf einander folgenden Processe III. und IV. als Destillation, die Processe I. und II. zusammen als Umschmelzen (Umkrystallisiren) bezeichnet.

Mit den ersten beiden Processen nahe verwandt sind das Lösen und das Abscheiden aus der Lösung (Krystallisiren aus Lösung). Doch haben diese letzteren Vorgänge einen eigenthümlichen, meh chemischen Charakter, da es sich dabei nicht um Aenderung de

Aggregatzustandes des ursprünglichen Körpers, sondern um die Bildung eines neuen mit verschiedenem Aggregatzustande handelt [1]).

Die Aggregatzustände sind nicht immer streng geschieden, so z. B. gehen manche feste Körper durch alle Zwischenstufen der Weichheit und Zähflüssigkeit in den tropfbar flüssigen Zustand über [2]). Ja sogar zwischen dem flüssigen und gasförmigen Zustande giebt es, wie wir hören werden, eine gewisse Continuität.

Es ist im Allgemeinen als Regel anzusehen, dass jeder Körper alle drei Aggregatzustände annehmen und aus jedem derselben in jeden anderen übergehen kann. Hinreichende Abkühlung würde also alle Körper fest, hinreichende Erwärmung alle gasförmig machen, vorausgesetzt, dass sie nicht zuvor zersetzt werden. Allerdings reichen unsere Mittel nicht immer aus, die nöthigen Temperaturextreme herzustellen, da wir bisher nicht weit unter —230° und nicht weit über 2500° hinausgekommen sind. Wenn man aber bedenkt, dass es bereits gelungen ist, einerseits alle Gase ausser Wasserstoff flüssig und theilweise fest, andererseits alle festen Körper ausser Kohle und Molybdän flüssig und meist auch dampfförmig zu machen, so ist die Annahme nicht abzuweisen, dass es durch hinreichende Mittel gelingen könnte, alle Körper, welche nicht dabei zersetzt werden, in alle Aggregatzustände überzuführen.

Ein directes Verflüchtigen fester Körper wird häufig, seltener bei Metallen, als bei Nichtmetallen, beobachtet, so z. B. beim erstarrten Quecksilber, beim Eis, beim Jod etc. Ob der Geruch mancher Metalle, wie z. B. des Zinns, auch von einer Verflüchtigung derselben herrührt, ist noch ungewiss. Jedenfalls ist dieselbe dann äusserst gering.

Bei jeder Aenderung des Aggregatzustandes sind insbesondere folgende Umstände zu beobachten, erstens die Temperatur, bei welcher die Aenderung vor sich geht, zweitens die Wärmemenge, welche dabei verbraucht oder entwickelt wird, endlich drittens die Aenderungen des Volums und des Druckes, welche die Aenderung des Aggregatzustandes begleiten.

36 **Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt.** Erwärmt man einen festen Körper, so ändert derselbe nicht allein sein Volum, sondern meistens auch seine anderen physikalischen Eigenschaften, insbesondere auch den Grad seiner Härte. Von einer gewissen Temperatur an erfolgt bei fortgesetzter Wärmezufuhr die Abnahme der Härte immer schneller, während die Temperatur wenig oder gar nicht mehr gesteigert wird. Es folgt ein kürzeres oder längeres Zwischenstadium

[1]) Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, dass auch das Schmelzen und Erstarren mit einer Umwandlung der Substanz in eine andere Modification (Allotropie) derselben verknüpft ist. Siehe Lehmann, Molecularphys., Bd. I, S. 683.

[2]) Allerdings handelt es sich dabei meist um Gemische verschiedener Substanzen, während die reinen Substanzen dies selten zeigen.

der Weichheit, resp. Halbflüssigkeit und endlich bei einer meist wenig höheren Temperatur ist der Körper im vollkommen flüssigen Zustande angelangt. Bei manchen Körpern, wie z. B. beim Eis, sind die Temperaturen der beginnenden und der vollendeten Schmelzung so nahe an einander liegend, dass man sagen kann, die Schmelztemperatur bleibe während der ganzen Aenderung des Aggregatzustandes constant. Man nennt diese constante Schmelztemperatur den Schmelzpunkt des Körpers. Bei anderen Körpern sind die Temperaturen der eben beginnenden und der eben vollendeten Schmelzung mehr oder weniger weit aus einander liegend oder auch ganz unbestimmbar. So z. B. beginnt das Selen schon zwischen 40^0 und 50^0 zu erweichen, ist bei 100^0 in einem halbflüssigen Zustande und erst bei ungefähr 200^0 vollkommen flüssig. Die Uebergänge sind aber so allmälige, dass man nicht allein keinen normalen Schmelzpunkt, sondern auch keine bestimmte Grenztemperaturen für den Beginn und das Ende des Schmelzprocesses angeben kann. Zwischen dem Verhalten des Eises und des Selens giebt es aber eine Reihe von Zwischenstufen.

Entzieht man dem geschmolzenen Körper die Wärme wieder, so sinkt zuerst seine Temperatur, bleibt dann mit Beginn des Erstarrens kürzere oder längere Zeit genau oder doch annähernd constant (Erstarrungspunkt), oder sinkt eine Zeit lang verhältnissmässig langsamer, worauf dann nach Beendigung der Erstarrung das Sinken der Temperatur wieder rascher wird, vorausgesetzt, dass die Umgebungstemperatur dies ermöglicht.

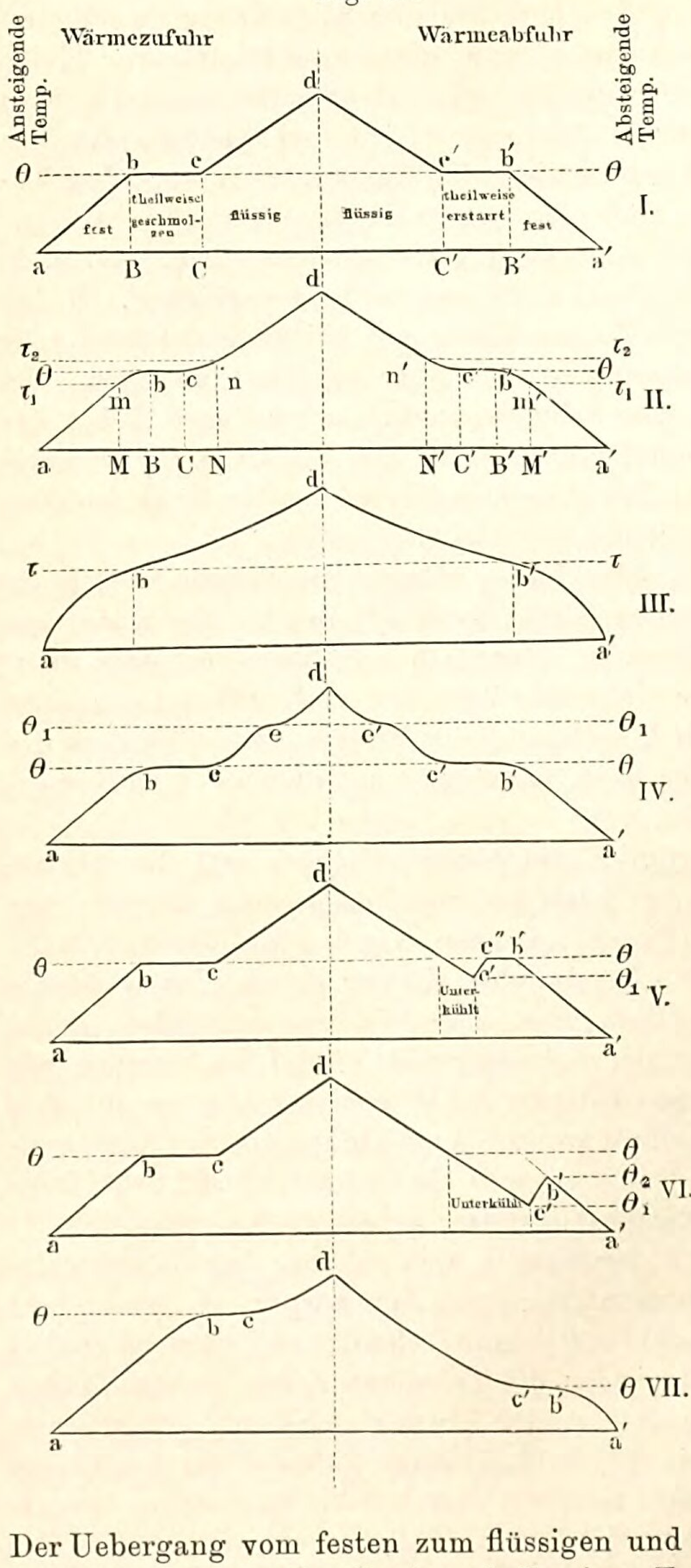
Wir werden die bezüglich des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes vorkommenden Fälle am zweckmässigsten mittelst einer graphischen Darstellung (Fig. 87) kennen lernen. Zu diesem Zwecke denken wir uns dem zu schmelzenden Körper durch eine constante Wärmequelle, z. B. eine Gasflamme, zuerst Wärme zugeführt, dann, nachdem er dadurch über den Schmelzpunkt erhitzt ist, denken wir uns, dass demselben ebenso wiederum die Wärme entzogen werde. Wir wollen nun die Zeiten für die Wärmezu- und -abfuhr auf der Abscissenaxe $a a'$, die zugehörigen Temperaturen als Ordinaten, und zwar links die ansteigenden, rechts die absteigenden, aufgetragen denken.

Der erste in Fig. 87 I dargestellte Fall soll der ideale Schmelz- und Erstarrungsprocess genannt werden. Der Körper ist fest bis zur Erreichung des Schmelzpunktes θ, dann schmilzt er, während θ constant bleibt, dann steigt wieder die Temperatur des geschmolzenen Körpers. Beim Abkühlen erfolgt der Abstieg der Temperatur genau symmetrisch; sie sinkt bis θ, bleibt constant während des Erstarrens und sinkt dann erst im festen Körper weiter herab. In diesem idealen Falle gelten also folgende zwei Sätze:

1) Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt sind identisch.
2) Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt bleiben constant während des ganzen Processes des Schmelzens und Erstarrens.

Der Fall II unterscheidet sich vom idealen Fall nur dadurch, dass die Temperaturcurve bei b, c, c' und b' nicht plötzlich, sondern allmälig ihre Richtung ändert. Die Schmelztemperatur bleibt zwischen b und c, die Erstarrungstemperatur zwischen c' und b' constant. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt sind auch diesmal identisch $= \theta$. Der Körper zeigt gewöhnlich schon von der Temperatur τ_1 an Erweichung, bis bei der Temperatur θ das Schmelzen beginnt, und zeigt auch manchmal von θ an bis τ_2 eine Steigerung seiner Flüssigkeit (wird noch dünnflüssiger). Analog schalten sich beim Abstieg der Temperatur zwischen der Temperatur τ_2 und θ, θ und τ_1 Zwischenzustände ein, die mit denen beim Anstieg identisch sind. Für diesen Fall gelten demnach ebenfalls die beiden oben angeführten Sätze.

Fig. 87.



Im Falle III giebt es sowohl während des Schmelzens als während des Erstarrens keine ganz constante Temperatur. Der Uebergang vom festen zum flüssigen und vom flüssigen zum festen Zustande erfolgt allmälig innerhalb eines Temperaturintervalles ohne bestimmbare deutliche Grenzen. An Stelle des Schmelzpunktes und des Erstarrungspunktes kann man jene Temperatur τ setzen, bei welcher

das Steigen und Sinken am langsamsten vor sich geht. Dieselbe entspricht jenen Punkten b und b', wo die Curve die geringste Neigung hat. Wir wollen diese Temperatur als unconstanten Schmelzpunkt oder Erstarrungspunkt bezeichnen. Nach diesem Schema verhalten sich sehr viele Körper, insbesondere solche, welche in der Wärme erweichen, wie Harze, Fette etc. Es ist wahrscheinlich, dass viele dieser Körper Gemische sind. Es schmilzt dann zuerst ein Bestandtheil und löst bei steigender Temperatur immer grössere Mengen des anderen.

Beim Falle IV zeigt die Temperaturcurve mehrere Stufen; derselbe kommt bei jenen Körpern vor, welche enantiotrope Modificationen erleiden. Hierher gehören z. B. Schwefel, salpetersaures Ammoniak, welches letztere sogar vier Stufen zeigt, bis es schmilzt [1].

Die bisher betrachteten Fälle haben das Gemeinsame, dass der Schmelzprocess dem Erstarrungsprocess symmetrisch verläuft und dass demnach Schmelz- und Erstarrungstemperatur identisch sind. Diese Regel findet nicht immer statt.

Der Fall V z. B. stellt das Verhalten eines Körpers dar, welcher beim Erwärmen einen normalen Schmelzpunkt bei der Temperatur θ zeigt, dann aber beim Erkalten sich unter die Temperatur dieses Schmelzpunktes bis zu irgend einer Temperatur θ_1 abkühlen lässt, ohne zu erstarren. Erst von θ_1 an beginnt, sei es von selbst, sei es durch mechanische Erschütterung, sei es (und dies ist am häufigsten der Anlass) durch Berührung mit einem Krystall desselben Körpers, die Erstarrung. Dabei steigt die Temperatur rasch bis zur Höhe θ des Schmelzpunktes und geht von da an ganz nach dem Schema I von statten. Es tritt also noch auf einige Zeit eine constante Erstarrungstemperatur $= \theta$ ein.

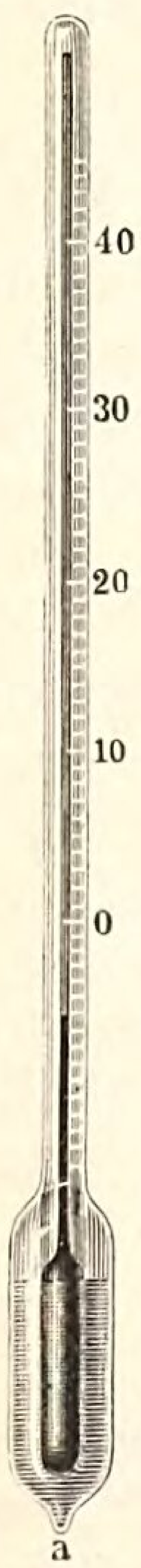
Der Fall VI unterscheidet sich von dem vorigen nur dadurch, dass die im Moment des beginnenden Erstarrens verfügbar werdende Wärme nicht ausreicht, den Körper bis zur Temperatur θ selbst zu bringen. In diesem Falle wird also nach dem Eintreten der Erstarrung die Temperatur nie mehr constant bleiben, sondern nach Erreichung irgend eines tiefer gelegenen Maximums θ_2 sogleich sinken. Ein und derselbe Körper kann sich nach dem Schema V oder VI verhalten, je nachdem seine Erstarrung früher oder später eingeleitet wird.

Man heisst solche Körper, welche unterhalb ihres Schmelzpunktes, welcher zugleich ihr normaler Erstarrungspunkt ist, im geschmolzenen Zustande beharren, unterkühlte oder überschmolzene Körper. Fast alle Körper lassen sich in diesen Zustand versetzen, indem man sie in verschlossenen Gefässen schmilzt und dann langsam, vor Erschütterungen bewahrt, abkühlen lässt. Nicht immer leiten aber Er-

[1]) Siehe die schönen Untersuchungen von O. Lehmann, M. Bellati und R. Romanese (Lehmann's Molecularphysik, Bd. I, S. 159).

schütterungen das Erstarren ein, häufiger gelingt dies durch Reiben von Glasstücken innerhalb der geschmolzenen Masse, ganz sicher durch Einbringen eines noch so kleinen Splitters der bereits erstarrten Substanz. Fahrenheit hat 1714 zuerst die Beobachtung gemacht, dass manchmal reines Wasser bis auf — 5°, ja bis — 10° erkaltet werden könne, ohne zu gefrieren, wenn man es in kalten Räumen vor jeder Erschütterung geschützt stehen lässt. Nach neueren Versuchen gelingt dies sogar bis — 13°. Wird nun das Gefäss, in welchem solches unter 0° erkaltetes Wasser enthalten ist, angestossen oder das Wasser auf irgend eine andere Weise in Bewegung gesetzt, so bilden sich auf einmal feine Eisblättchen durch die ganze Wassermasse hindurch und die Temperatur derselben steigt augenblicklich auf 0°.

Fig. 88.



Die Verzögerung des Erstarrens bei einer namhaften Erkaltung unter 0° findet viel leichter statt, wenn das Gefäss verschlossen ist. Man zeigt diese Erscheinung am bequemsten mittelst des Apparates Fig. 88. Das Gefäss eines Quecksilberthermometers befindet sich in der Mitte eines weiteren zum Theil mit Wasser gefüllten Gefässes. Vor dem Zuschmelzen endigte dieses weitere Gefäss bei *a* mit einem feinen offenen Röhrchen, durch welches es vollständig mit Wasser gefüllt wird. Durch Kochen wird ein Theil des Wassers und mit ihm alle im Gefäss noch etwa enthaltene Luft entfernt, so dass nach dem Zuschmelzen bei *a* sich über dem Wasser im Gefäss ein luftleerer Raum befindet.

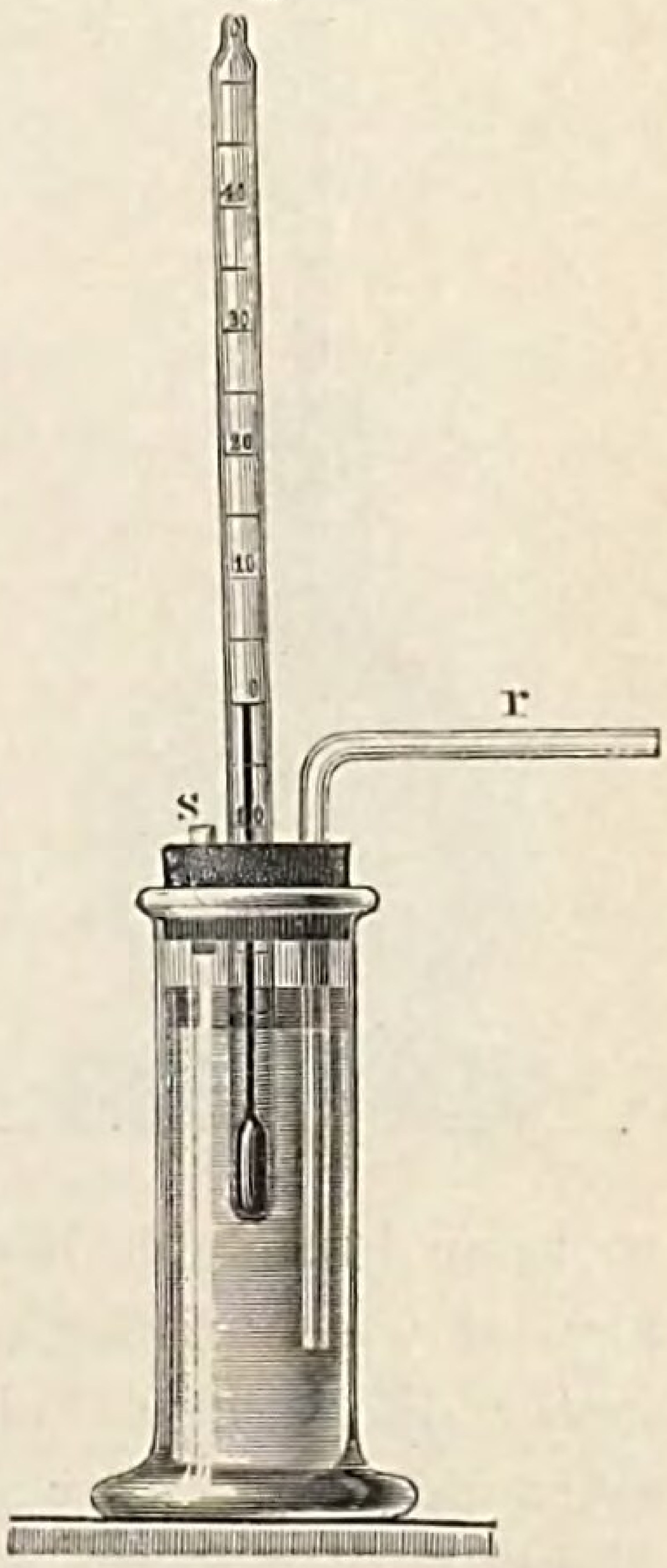
Das Gefäss des Apparates, Fig. 88, wird nun zunächst in Schnee gesteckt, bis das Thermometer auf 0° gefallen ist; alsdann taucht man es in eine Kältemischung oder noch besser in durch eine Kältemischung auf — 6 bis — 8° erkalteten Weingeist. Allmälig sinkt das Thermometer um einige Grade, um dann plötzlich wieder auf 0° zu steigen, sobald die massenhafte Erstarrung des Wassers im Gefässe eintritt.

Auch durch Aufgiessen von Oel lässt sich das Erstarren des erkaltenden Wassers verzögern. Darauf gründet sich eine andere von Hugi herrührende Form des Versuchs, zu deren Ausführung man den Apparat Fig. 89, anwendet. Ein Glascylinder ist zum Theil mit Wasser gefüllt und auf dasselbe ist eine 2 bis 4 mm hohe Schicht von Oel gegossen. Der Kork, welcher den Glascylinder oben schliesst, ist mit drei Oeffnungen versehen; in der einen steckt ein Thermometer, dessen Gefäss bis in das Wasser hinabreicht. In der zweiten steckt ein gebogenes Glasrohr *r*, welches im Cylinder ungefähr 2 cm über dem Boden mündet. Durch die dritte Oeffnung, deren Stelle in unserer Figur durch ein kurzes darin steckendes Glasröhrchen *s* bezeichnet ist,

steht die Luft im oberen Theile des Cylinders mit der äusseren in Verbindung.

Dieser Apparat wird nun in ein weiteres Gefäss gestellt und mit Schnee umgeben, bis die Temperatur des Wassers im Inneren ungefähr auf 0° gesunken ist. Alsdann wird der Schnee entfernt und unter Vermeidung jeder Erschütterung durch eine Kältemischung oder eine klare Kochsalzlösung von — 6 bis — 7° C. ersetzt. Wenn in Folge dessen die Temperatur des Wassers auf — 3 bis — 4° C. gesunken ist, kann man das Erstarren desselben dadurch einleiten, dass man durch das Rohr *r* etwas Luft einbläst. Augenblicklich bilden sich durch die ganze Wassermasse hindurch zahllose feine Eisblättchen und das Thermometer steigt plötzlich wieder auf 0°.

Fig. 89.



Wasserkugeln, welche in einer Mischung von Mandelöl und Chloroform schweben, welche mit dem Wasser gleiches specifisches Gewicht hat, können, wie Dufour beobachtet hat, auf — 8 bis — 10°, kleinere Kügelchen selbst auf — 20° erkaltet werden, ohne zu erstarren.

In gleicher Weise bleiben nach Dufour's Beobachtungen auch andere Substanzen weit unter ihrem Schmelzpunkte flüssig, wenn sie nicht in Berührung mit festen Körpern sind, sondern in Flüssigkeiten von gleichem specifischen Gewichte schweben. So blieb z. B. eine Kugel geschmolzenen Schwefels von 6 mm Durchmesser, in einer Lösung von Chlorzink schwebend, noch bei einer Temperatur von 50° C. flüssig, obwohl der Erstarrungspunkt bei 109° liegt.

Sehr schön lässt sich die Unterkühlung mit unterschwefligsaurem Natron in folgender von Böttger angegebenen Weise zeigen. Man füllt ein Glaskölbchen, Fig. 90, mit gestossenem krystallisirten unterschwefligsauren Natron. Bei vorsichtigem Erhitzen schmilzt das Salz bei einer Temperatur von 48,09° in seinem Krystallwasser.

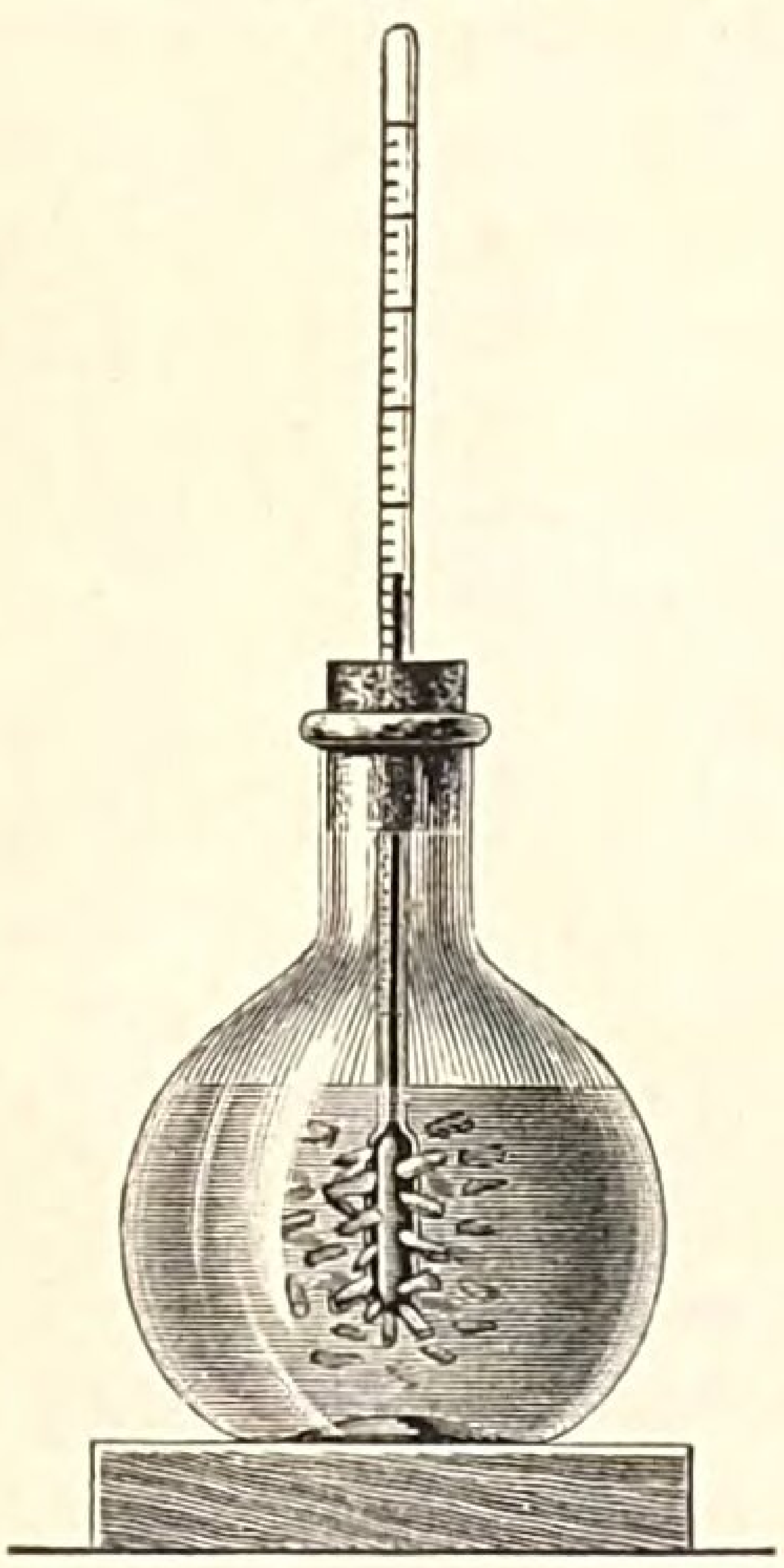
Man verschliesst die Mündung mittelst eines Korkes, durch den ein Thermometer gesteckt ist. Beim langsamen ruhigen Erkalten tritt dann meistens längere Zeit keine Krystallisation ein; dieselbe erfolgt jedoch häufig beim Oeffnen und Schütteln, sicher nach dem Einwerfen eines Stückchens des festen Salzes. Dabei steigt das Thermometer um 18 bis 20°, jedoch nicht über 48,09°.

Dasselbe Kölbchen mit unterschwefligsaurem Natron lässt sich immer wieder zu demselben Versuche anwenden; damit dasselbe während des Aufbewahrens nicht in Folge von Temperaturwechsel zersprengt werde, darf die Salzmasse dasselbe nicht ganz bis zur Hälfte ausfüllen.

Auch essigsaures Natron kann mit bestem Erfolg zu diesem Versuch verwendet werden.

Eine ganz genügende Erklärung dieses Verhaltens ist noch nicht gegeben; wir werden die einschlägigen Ansichten bei Besprechung des analogen Phänomens der übersättigten Lösungen anführen.

Fig. 90.



Hier wollen wir nur noch hervorheben, dass auch diese Körper einen constanten, mit dem Schmelzpunkte identischen Erstarrungspunkt haben können, wenn man die Unterkühlung durch die angegebenen Mittel verhindert. Sie verhalten sich dann ebenfalls nach einem der Schemata I bis IV (Fig. 87).

Bei wirklich ausgeführten Schmelz- und Erstarrungsversuchen können, abgesehen von der Schwierigkeit, die Wärme proportional der Zeit zu- und abzuführen, noch zwei weitere Schwierigkeiten den Verlauf des Processes modificiren.

Die erste betrifft die gleichmässige Vertheilung der Temperatur auf alle Theile des Körpers. Leitet derselbe die Wärme schlecht, so kann leicht der bereits geschmolzene Theil eine höhere Temperatur als der noch ungeschmolzene annehmen und ein eingetauchtes Thermometer daher auch eine höhere als die richtige Schmelz- oder Erstarrungstemperatur anzeigen. Ist ferner die geschmolzene Substanz dickflüssig oder unbewegt, so kann trotz eingebrachter bereits erstarrter Theile in dem noch unerstarrten Antheile eine Unterkühlung erhalten bleiben und den Erstarrungspunkt scheinbar herabdrücken. Man hat daher durch eine rasche Bewegung eine möglichst vollständige Ausgleichung der Temperaturen und eine innige Berührung zwischen den festen und flüssigen Antheilen herbeizuführen. Unter dieser Bedingung und bei aufgehobener Unterkühlung kann man dann die beiden Sätze von der Constanz und von der Identität des Schmelz- und Erstarrungspunktes für alle jene Substanzen als allgemein gültig ansehen, welche nicht etwa in Folge der Erwärmung eine bleibende Zersetzung oder Modification erleiden. Ist jedoch dieses der Fall, so kann trotz aller angegebenen Vorsichtsmaassregeln eine vollständige Symmetrielosigkeit des Schmelz- und Erstarrungsprocesses eintreten, wie dies im

Falle VII (Fig. 87, S. 152) angedeutet ist. Es kann z. B. vorkommen, dass eine Substanz beim Schmelzen einen Schmelzpunkt θ zeigt, dann aber durch den Einfluss dieser höheren Temperatur besonders nach längerer Dauer sich in eine andere Modification der Substanz umwandelt, deren Erstarrungspunkt viel tiefer, z. B. bei θ' liegt. Beim Abkühlen bleibt ein solcher Körper unter seinem Schmelz-

punkte längere Zeit noch flüssig. Oft tritt dann in der niederen Temperatur wieder eine allmälige Rückbildung in die erstere Modification ein, deren Schmelzpunkt dann wieder θ ist. Es kann aber auch umgekehrt der erste Schmelzpunkt niedriger als jener der modificirten Substanz sein (wasserfreie Schwefelsäure). Die Erscheinungen werden dann insbesondere dadurch sehr verwickelt, dass der jeweilige Aggregatzustand nicht allein eine Function der Temperatur, sondern auch der Zeitdauer der einzelnen vorausgegangenen Erwärmungs- oder Abkühlungsphasen ist. Es bedarf daher ein solcher Fall jedesmal einer besonderen, oft sehr schwierigen Untersuchung und es lassen sich keine allgemeine Regeln darüber angeben.

Wird rhombischer Schwefel langsam erwärmt, so schmilzt er bei 114° C. zu einer hellgelben, dünnflüssigen Flüssigkeit; erwärmt man weiter, so fängt er bei 150° an dunkelroth und dickflüssig zu werden. Bei 195° wird er so zähe, dass er nicht ausfliesst, wenn man das Gefäss umkehrt. Von 250 bis 260° an bleibt die Temperatur einige Zeit fast stationär; bei 330 bis 340° wird er wieder dünnflüssig, bleibt aber roth gefärbt; bei 448° siedet er. Beim langsamen Wärmeentziehen zeigt sich ebenfalls von 210 bis 175° eine Verlangsamung der Abkühlung, welche zwischen 155° und 145° am deutlichsten ist. Bei raschem Abkühlen entsteht die in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modification des Schwefels, welche auch bei gewöhnlicher Temperatur zähe und plastisch ist.

Noch stärkere Anomalien zeigt das Selen.

Fassen wir das Gesagte zusammen. Wenn wir uns auf reine Substanzen beschränken, wenn wir ferner von dem Falle absehen, dass eine Substanz sich während des Schmelzens in eine andere Modification verwandelt, wenn wir ferner voraussetzen, dass die Unterkühlung durch geeignete Mittel verhindert und die gleichmässige Vertheilung der Temperatur gesichert sei, dann können wir annehmen, dass der Schmelzpunkt und der Erstarrungspunkt dieselbe Temperatur seien und dass diese Temperatur während des Schmelzens wenigstens einige Zeit constant bleibe, d. h. wir dürfen dann die oben angeführten beiden Sätze als gültig betrachten.

Bestimmung des Schmelzpunktes (Erstarrungspunktes), Tabelle der Schmelztemperaturen einiger Substanzen. Verhalten der Legirungen. 37 Will man sehr genaue Bestimmungen ausführen, so muss man über hinreichende Mengen der Substanz verfügen, so dass man das Thermometer mit seinem ganzen Gefässe in dieselbe eintauchen kann. Man erwärmt dann so langsam als möglich und beobachtet jene Temperatur, welche während des Schmelzens ganz oder annähernd constant bleibt. Diese ist dann der Schmelzpunkt. Hierauf lässt man möglichst langsam erkalten und beobachtet das Thermometer während des Erstarrens. Jene Tempe-

ratur, die dabei ganz oder am nächsten constant bleibt, ist der Erstarrungspunkt, welcher mit dem Schmelzpunkte übereinstimmen soll. Je nach den Umständen nimmt man aus beiden das Mittel oder man vertraut mehr der Bestimmung des Schmelzpunktes.

Hat man nicht so grosse Mengen der Substanz zur Verfügung, so kann man, obwohl viel weniger genau, den Schmelzpunkt in der Weise bestimmen, dass man die Substanz in dünner Schicht auf dem Thermometergefässe selbst befestigt und in ein Luftbad bringt, in welchem die Temperatur sehr allmälig steigt. Die im Moment des Schmelzens abgelesene Temperatur ist (nach Anbringung aller Correctionen des Thermometers) die Schmelztemperatur. Manchmal lässt sich auf diese Weise dann auch der Erstarrungspunkt messen.

Oder man füllt die Substanz (durch Aufsaugen im geschmolzenen Zustande) in dünne Capillarröhren aus Glas, die man neben dem Gefässe eines Thermometers in einem bewegten Wasser- oder Oelbade befestigt. Oder endlich, man legt die Substanz auf die Oberfläche eines Quecksilberbades, bedeckt sie mit einem Trichter aus dünnem Glase und steigert sehr allmälig die Temperatur des Bades bis zum Schmelzen, in welchem Momente man ein mit eingetauchtes Thermometer abliest. Alle sonst beschriebenen Verfahrungsweisen sind nur Modificationen der hier angeführten [1]).

Wir theilen hier eine Tabelle einiger Schmelzpunkte (Erstarrungspunkte) von Grundstoffen und anderen wichtigen Substanzen mit. Für andere Stoffe verweisen wir auf Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, wo bei jedem einzelnen derselben unter den Eigenschaften auch die vorhandenen Schmelzpunktsbestimmungen aufgeführt sind. Eine ausführliche Tabelle des Schmelz- und Erstarrungspunktes findet sich auch in Landolt's und Börnstein's physikalisch-chemischen Tabellen. Die vielen oft sehr bedeutenden Abweichungen erklären sich theils durch Unreinheit der Substanzen, theils durch die im vorigen Paragraphen aufgezählten Umstände, theils, namentlich bei sehr hohen Temperaturen, durch die Schwierigkeit der Messung derselben. Ein beigesetztes (*S*) bedeutet Schmelzpunkt, ein (*E*) Erstarrungspunkt, wo nichts bemerkt ist, ist anzunehmen, dass beide Punkte übereinstimmen.

[1]) Landolt, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. IV, S. 349 (1889); C. Reinhardt, Zeitschr. analyt. Chem., Bd. XXV, S. 11.

Tabelle der Schmelzpunkte.

Die mit * versehenen Zahlen sind neueren Datums und wegen ihrer Verlässlichkeit als Aichungstemperaturen zu gebrauchen.

Substanz	Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt)
Aether nach Olszewki	— 117,4°
„ „ Holborn u. Wien	— 117,6
Aluminium nach Violle	+ 625*
Ameisensäurehydrat	0
Ammoniak nach Holborn u. Wien	— 78,8
Anilin	— 8
Antimon	425
Bernstein	280
Blei nach Rudberg	325 bis 326
„ „ Kupffer	334
„ „ Person (Quecksilberthermometer)	334
„ „ „ (Luftthermometer)	326,2
„ „ Callender u. Griffiths	327,7*
Brom „ Pierre	— 7,5 bis — 8 (E.)
„ „ Löwig	— 19 (E.)
„ „ Serullas	— 18 bis — 20 (E.)
„ „ Liebig	— 25 (E.)
„ „ Régnault	— 7,32 (S.)
„ „ Quincke	— 21 (S.)
Bromäthyl nach Holborn u. Wien	129,5
Bronze	900
Butter	31
Cadmium nach Rudberg	320
„ „ Wood	315 bis 316
Chrom	1700
Eis	0
Eisen, graues Gusseisen	1100 bis 1200
„ weisses „	1050 bis 1100
„ Schmiedeeisen	1600
Essigsäure, wasserfreie, nach Rüdorf	16,7
Glas	1000 bis 1400
Gold nach Pouillet	1000
„ „ v. Riemsdyk	1040
„ „ Holborn u. Wien	1072*
Indium nach Odling	176
Jod nach Stas	113 bis 115

Tabelle der Schmelzpunkte (Fortsetzung).

Substanz	Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt)
Jod nach Régnault	113,6 (E.)
Iridium nach Violle	1950*
Kalium nach Davy und nach Quincke	58
„ „ Bunsen	62,5
Kobalt	1400
Kohlensäure	— 78,2
Kupfer nach Daniell	1398
„ „ v. Riemsdyk	1330
„ „ Holborn u. Wien	1082*
Lithium nach Bunsen	1800
Magnesium nach Ditte gegen	500
Mangan	1600
Messing	1015
Natrium nach Davy, Quincke	90
„ „ Bunsen	95,6
„ „ Régnault	97,6 (E.)
Nickel	1600
Palladium nach Violle	1500*
Paraffin nach Bunsen	46,3 (E.)
Phosphor nach J. Davy	44,5
„ „ Heinrich	46,25
„ „ Dessain, Person	44,2
„ „ Schrötter	44,3
„ „ Kopp	44
Platin nach Becquerel	1460 bis 1480
„ „ Deville gegen	2000
„ „ Violle	1775*
Quecksilber nach Cavendish	— 39,38
„ „ Hutchins	— 39,44
Rubidium nach Bunsen	38,5
Schellack	93,2
Schwefel, rhombischer oder α-Schwefel nach Berzelius	104,5
„ nach Dumas, Hopkins	107
„ „ Dalton	108 bis 109
„ „ Quincke	111
„ „ Marchand u. Scheerer	111,75 bis 112

Tabelle der Schmelzpunkte (Fortsetzung).

Substanz	Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt)
Schwefel nach Frankenheim	112,2
„ „ Brodie	114,5
„ „ Person, Kopp	115
„ „ Régnault	113,6 (E.)
„ „ Marchand	113 (E.)
Schwefel, monoklinischer oder β-Schwefel nach Brodie	120
„ unlöslicher, erhalten durch Erhitzen auf 150 bis 160°, hat einen undeutlichen zweiten Erstarrungspunkt nach Dumas bei	220 bis 250
nach Frankenhein	250 bis 260
Schwefelkohlenstoff nach Holborn u. Wien	— 112,8
Schwefelsäure, wassserfreie	
Modification α: Marignac	15 bis 18 (S.)
Modification α: Schulz-Sellack	16 (E.)
Modification α: S. Weber	14,8
Modification β: Marignac	80 bis 100 (S.)
Modification β: Schulz-Sellack	oberhalb 50 (S.)
Schwefelsäure-Monohydrat nach Pfaundler und Schnegg	6,79
Schwefelsäure-Bihydrat nach Pfaundler und Schnegg	8,81
Schweflige Säure	— 76
Selen wird nach Berzelius weich bei	50
„ „ „ Bettendorff und Wüllner weich bei	40 bis 50
„ schmilzt vollständig nach Sacc zwischen	150 und 250
Silber nach Pouillet	1000
„ „ Daniell	1223
„ „ Becquerel	916
„ „ v. Riemsdyk	1040
„ „ Holborn u. Wien	968*
Stahl	1300 bis 1400
Stearin	51,25
Stearinsäure	70
Stickoxydul	— 115
Talg	33
Terpentinöl	— 10
Thallium nach Lamy	290
„ „ Crookes	285
Toluol nach Holborn u. Wien	— 10,20

Tabelle der Schmelzpunkte (Fortsetzung).

Substanz	Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt)
Uran	1600
Wachs, deutsches, gelbes	62,5
„ „ weisses	64
„ amerikanisches	77
„ brasilianisches	96
„ chinesisches	38
„ japanisches	42
Wallrath nach Bunsen	47,7 (E.)
„ „ Hopkins	51
Wismuth nach Callender u. Griffiths	269,2*
Wolfram	1700
Zink nach Daniell	412
„ „ Person (Quecksilberthermometer)	433,3
„ „ „ (Luftthermometer)	415,3
„ „ Callender u. Griffiths	417,6*
Zinn nach Ermann	222,5
„ „ Crighton	228
„ „ Rudberg	228,5
„ „ Kupffer	230
„ „ Person	232,7
„ „ Callender u. Griffiths	231,7*
Legirungen.	
Aus zwei Metallen.	
Zinn und Blei nach Prechtl.	
0 1	330
1 1	189
1½ 1	169
2 1	171
3 1	180
4 1	186
5 1	192
6 1	194
1 1½	211
1 2	227
1 3	250
1 4	259
1 5	267
1 6	270
1 0	230

Tabelle der Schmelzpunkte (Fortsetzung).

Substanz	Schmelzpunkt (Erstarrungspunkt)
Aus drei Metallen:	
Legirung von Rose nach W. Spring	90,25
Procente: Formel:	
Wismuth 48,902; Zinn . . 23,553; Blei . . 27,545 — $Bi_7\ Sn_6\ Pb_4$	
100,000	
Legirung von Darcet nach W. Spring	90 bis 95
Procente: Formel:	
Wismuth 49,048; Zinn . . 21,200; Blei . . 29,752 — $Bi_{13}\ Sn_{10}\ Pb_8$	
100,000	
Aus vier Metallen:	
Legirung von Wood nach W. Spring	65 bis 70
Procente: Formel:	
Wismuth 55,74; Zinn . . 13,73; Blei . . 13,73; Cadmium 16,80 — $Bi_4\ Pb\ Sn_2\ Cd_2$	
100,00	
Legirung von Lipowitz nach W. Spring. . . .	80 bis 85
Procente: Formel:	
Wismuth 49,98; Zinn . . 12,76; Blei . . 26,88; Cadmium 10,38 — $Bi_{11}\ Pb_6\ Sn_5\ Cd_4$	
100,00	

Aus den in der mitgetheilten Tabelle enthaltenen Angaben über die Legirungen ersieht man die interessante Thatsache, dass der Schmelzpunkt derselben bedeutend niedriger sein kann, als derjenige der beiden zusammengeschmolzenen Metalle. Es giebt sogar mehrere solcher Legirungen, welche noch unter dem Siedepunkte des Wassers schmelzen, was zu manchen Anwendungen derselben Anlass gegeben

11*

hat. Das Schnellloth der Blecharbeiter ist eine Legirung von 2 Thln. Blei mit 1 Thl. Zinn, mit welcher man zinnerne Gegenstände löthen kann. Das Loth muss nämlich stets einen niedrigeren Schmelzpunkt haben, als die zu löthenden Metalle.

Rudberg [1]) hat 1830 beobachtet, dass hoch erhitzte Legirungen aus Zinn und Blei, Zinn und Zink, Zinn und Wismuth während des Abkühlens bei zwei verschiedenen Temperaturen einen constanten Stand des eingetauchten Thermometers zeigen, jedoch erst bei der unteren dieser Temperaturen erstarren. Er nannte diese beiden Temperaturen „Schmelzpunkte". Für verschiedene Mischungsverhältnisse bleibt der untere Schmelzpunkt immer derselbe, während der obere mit dem Mischungsverhältniss sich ändert und für eine bestimmte Mischung mit dem unteren Schmelzpunkte zusammenfällt.

E. Wiedemann [2]) hat diese Beobachtungen wiederholt und dahin corrigirt, dass bei der oberen Temperaturstelle keine Constanz, sondern nur ein langsameres Sinken des Thermometers stattfinde. Die Temperaturcurve entspricht also im Allgemeinen dem Schema IV der Fig. 87. Diese Erscheinung erklärt sich, wie E. Wiedemann gezeigt hat, dadurch, dass man annimmt, bei der niedrigeren Temperatur schmelze die Legirung vom einfachen Schmelzpunkte und in ihr löse sich das überschüssige Metall, und zwar in mit der Temperatur schnell steigender Menge. Dieser Vorgang ähnelt ganz dem beim Erstarren einer Salzlösung, wie wir später sehen werden.

In der citirten Abhandlung theilt E. Wiedemann auch interessante Beobachtungen über die Vorgänge beim Abkühlen der Legirungen von Rose und Lipowitz mit, welche Beispiele für den Fall geben, dass Schmelzen und Erstarren nicht in symmetrischer Weise vor sich gehen, also dem Schema VII, der Fig. 87 entsprechen.

38 **Aenderung des Volums beim Schmelzen.** Beim Uebergange aus dem starren in den tropfbarflüssigen Zustand bleibt das Volum der Körper im Allgemeinen nicht unverändert, in der Mehrzahl der Fälle nimmt es zu, in manchen Fällen aber ab. Bei der Wiedererstarrung erfolgt natürlich das Umgekehrte; im ersten Falle sinkt der erstarrende Körper in seiner Flüssigkeit unter, im zweiten Falle schwimmt er auf derselben, wie es z. B. bei Eis auf Wasser der Fall ist. Um diese Aenderung messend zu verfolgen, bedient man sich derselben Methoden, welche wir im §. 24 beschrieben haben. So erhielt z. B. H. Kopp für das Volum des Phosphors bei

0° C.	1,0000
20	1,0077
40	1,0153

[1]) Pogg. Ann., Bd. XVIII. — [2]) Wiedem. Ann., Bd. III.

44° C.	1,0160 fest 1,0517 flüssig
50	1,0549
70	1,0656

Diese Resultate sind in Fig. 91 (a. f. S.) graphisch dargestellt. Der Phosphor, welcher sich vor und nach der Schmelzung ziemlich gleichförmig ausdehnt, erfährt also eine stossweise Ausdehnung im Moment der Schmelzung.

Für (rhombisch krystallisirten) Schwefel fand Kopp die den verschiedenen Temperaturen entsprechenden Volumina wie folgt:

0° C.	1,0000
30	1,0051
60	1,0127
90	1,0202
115	1,0956 fest 1,1504 flüssig
140	1,1636
160	1,1741

Bis gegen 60° hin ist die Ausdehnung des Schwefels unbedeutend und ziemlich gleichförmig; von 90° an wächst sie bedeutend, um bei der Schmelzung noch eine stossweise Zunahme zu erfahren.

Bei den Versuchen mit Schwefel war verdünnte Schwefelsäure statt Wasser in dem Apparate Fig. 55 angewandt worden.

Ein ganz eigenthümliches Verhalten beobachtet man beim Erstarren des Wassers, indem sich dasselbe beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Zustand bedeutend ausdehnt, was dann auch zur Folge hat, dass das Eis auf Wasser, selbst auf kochendem, schwimmt.

Um die Ausdehnung des Wassers im Momente des Gefrierens zu ermitteln, wurde das Röhrchen *a*, Fig. 55 (S. 99), mit luftfreiem Wasser und der übrige Apparat mit Terpentinöl gefüllt. Zuerst wurde der ganze Apparat durch Eintauchen in schmelzenden Schnee auf 0° erkaltet und der entsprechende Stand der Messröhre abgelesen; danach wurde der Apparat in eine Kältemischung von ungefähr —10° gesetzt, und nach dem Erstarren des Wassers die Messröhre abermals abgelesen. Nach Kopp's Versuchen ist das specifische Gewicht des Eises bei 0° 0,908, also die Ausdehnung, welche das Wasser im Moment des Festwerdens erleidet, $^1/_{10}$ von dem Volum des Wassers bei 0°. Nach Plücker und Geissler[1]) ist das specifische Gewicht des Eises bei 0° gleich 0,9158, nach Brunner ist es 0,918, nach Bunsen 0,91674.

Dufour bestimmte das specifische Gewicht des luftfreien Eises dadurch, dass er eine Mischung von Steinöl (specifisches Gewicht 0,82) und Chloroform (specifisches Gewicht 1,50) herstellte, in welcher

[1]) Pogg. Ann., Bd. CLXIII.

ein Eisstück eben schwebt, und dann das specifische Gewicht dieser Mischung ermittelte. Durch eine grosse Reihe nach dieser Methode mit Sorgfalt angestellter Versuche fand Dufour das specifische Gewicht des Eises bei 0° gleich 0,9178; die Ausdehnung im Moment des Er-

Fig. 91.

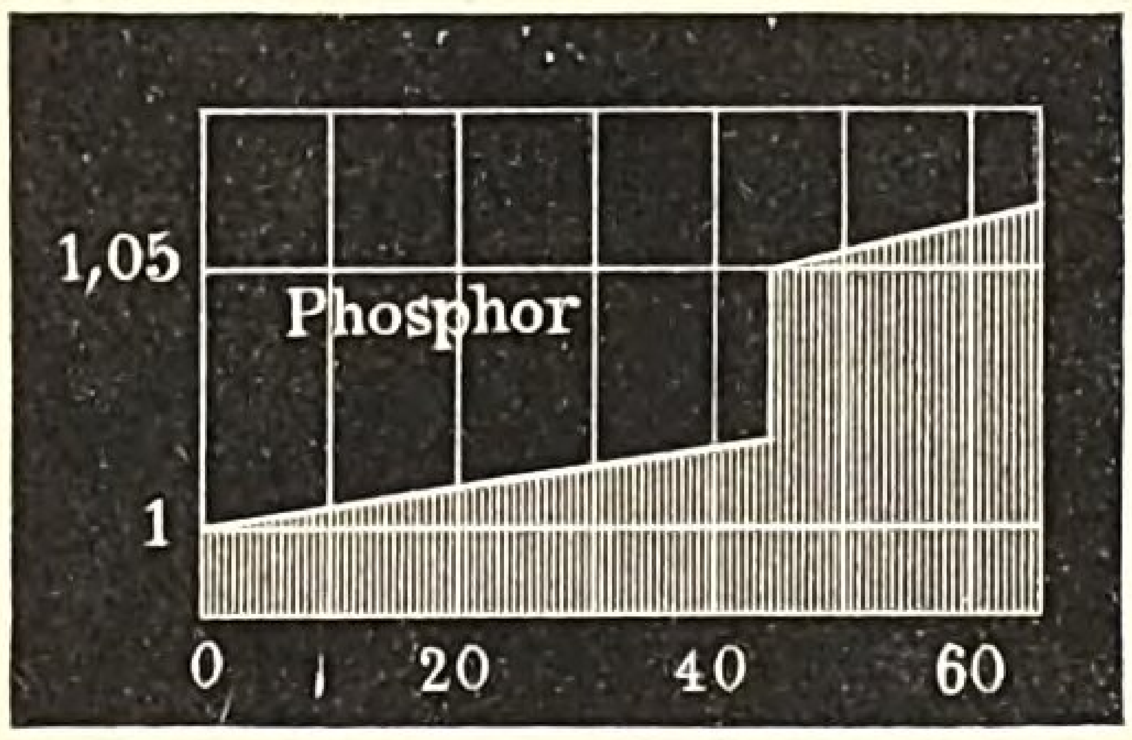
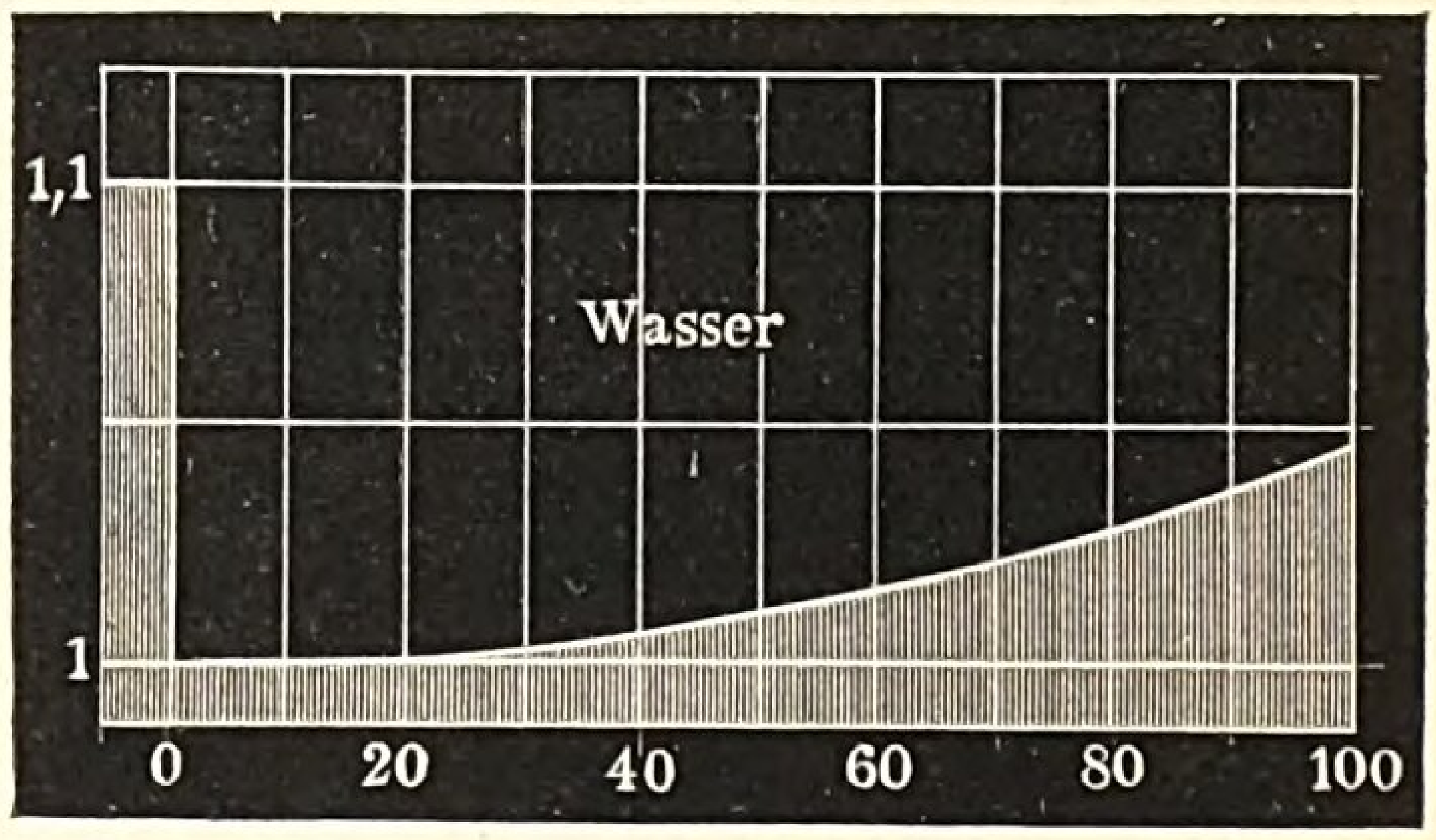


Fig. 92.



starrens beträgt demnach 0,0895 oder nahe $^1/_{11}$ vom Volum des Wassers bei 0°.

Die Contraction des Eises beim Schmelzen und die Ausdehnung des Wassers bei einer Temperaturerhöhung von 0 bis 100° sind in Fig. 92 graphisch dargestellt.

Fig. 93 stellt, nach Kopp's Versuchen, das Ausdehnungsgesetz des weissen Wachses (Schmelzpunkt 64°) und Fig. 94 das des

Fig. 93.

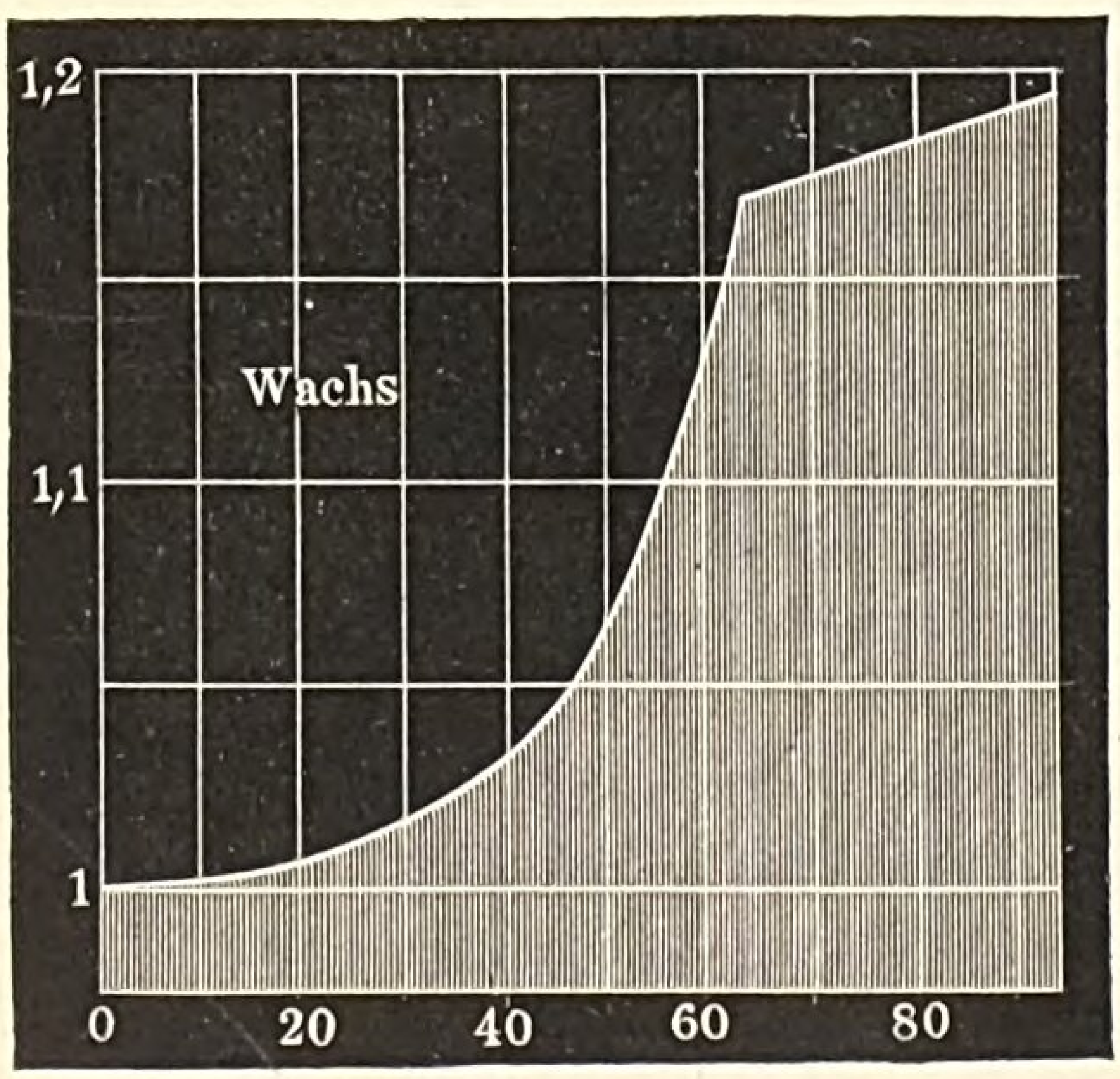
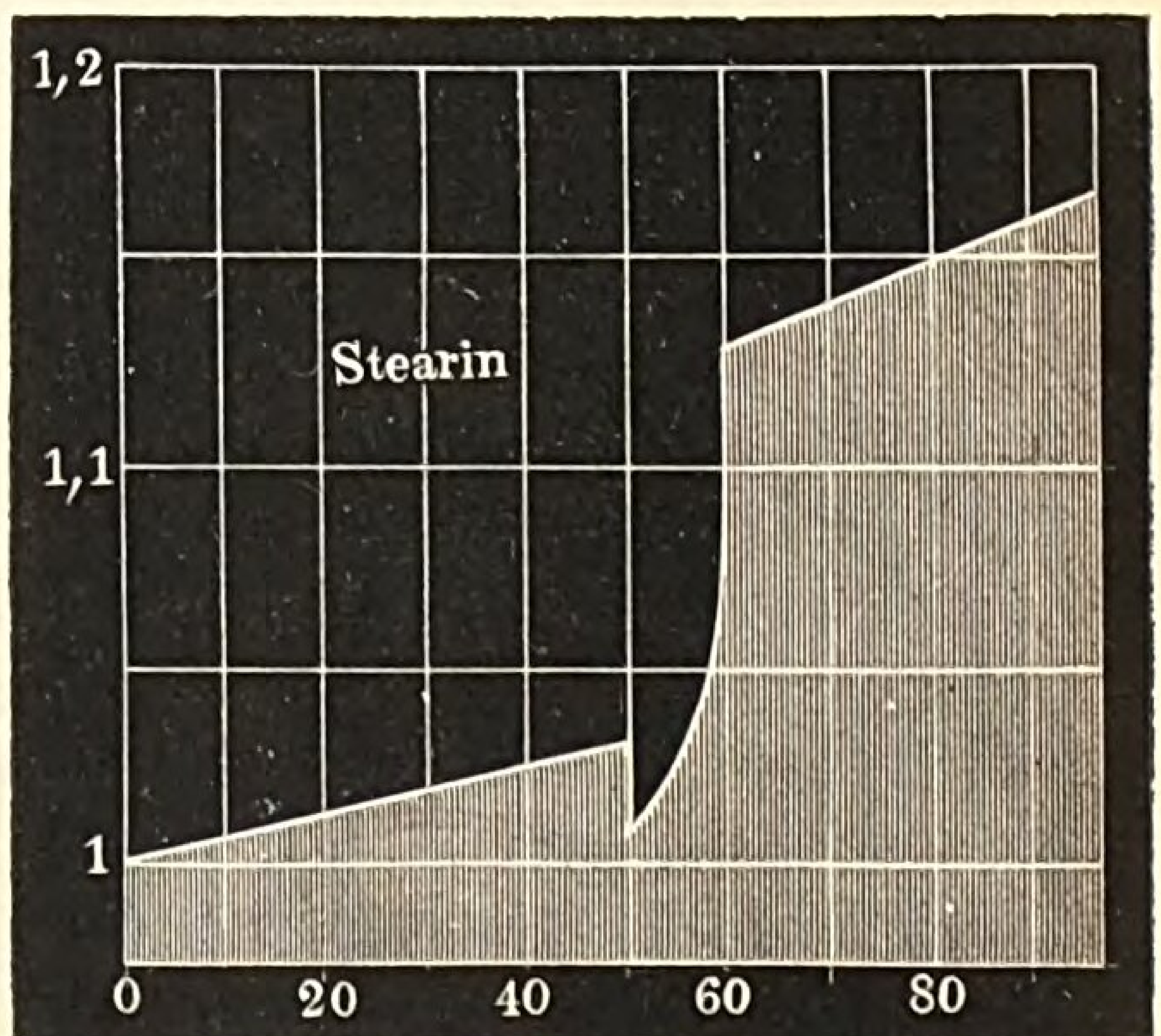


Fig. 94.



Stearins (Schmelzpunkt 60°) dar. Der letztere Körper zeigt die Eigenthümlichkeit, dass er sich bei 50° plötzlich zusammenzieht, um sich nachher bei steigender Temperatur rasch wieder auszudehnen.

Aehnliche Untersuchungen haben Billet, Mallet, E. Wiedemann[1]), E. Hagen, Vicentini, Omodei und neuestens Max

[1]) Wiedem. Ann., Bd. XX, 1883.

Töpler[1]) ausgeführt. Wir geben die Resultate derselben nach der Zusammenstellung des letzteren Autors und bemerken hierzu Folgendes: Da der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand oft nur allmälig geschieht, so ist auch das Volum der festen Substanz bei der Schmelztemperatur in manchen Fällen kein bestimmt angebbares und deshalb die früher übliche Art, die Volumvermehrung in Bruchtheilen oder Procenten des Volums des eben noch nicht geschmolzenen Körpers anzugeben, eine unzweckmässige. Die in der dritten Columne der folgenden Tabelle angegebenen Procentzahlen sind daher mehr oder

Körper	Volumänderung pro Gramm in Cubikcentimetern		Volumänderung in Procenten des Volums vor dem Schmelzen		Beobachter
Kalium	(0,030)		(2,6 bis 3,1	2,5)	E. Hagen, M. Töpler.
Natrium . . .	0,02623	0,0264	2,5	2,5	„ „
Rubidium . . .	0,014		—		M. Töpler.
Aluminium . .	0,019		4,8		„
Thallium . . .	0,0037	0,0027	4,3	3,1	Omodei, M. Töpler.
Blei	0,00307	0,0034	3,39	3,7	Vicentini u. Omodei, M. Töpler.
Cadmium . . .	0,00565	0,0064	4,72	5,2	„ „ „
Eisen	— 0,0085		—5,5		Th. Wrightson.
Zink	0,010		—		M. Töpler.
Zinn	0,00389	0,0028	2,80	2,0	Vicentini u. Omodei, E. Wiedemann, M. Töpler.
	0,00390		2,8		
Antimon . . .	0,0022		1,4		M. Töpler.
Wismuth . . .	— 0,00342	— 0,0034	—3,31	—3,27	Vicentini u. Omodei, M. Töpler.
Kupfer	0,0001		—		Wrightson.
Silber	0,0038		—		„
Quecksilber . .	0,00259		3,67		Mallet.
Tellur	0,0123		—		M. Töpler.
Schwefel . . .	0,0275	0,0287	5,2	5,5	H. Kopp, M. Töpler.
Selen	(0,018)		—		M. Töpler.
Phosphor . . .	0,019		3,4		Mittel aus Kopp, Leduc und Pisali und Franchis.
Jod	0,0423	0,0434	20,4	21,1	Billet, M. Töpler.
Brom	—	0,0511	6	—	Pierre, „

weniger ungenau. Viel sicherer ist die von Max Töpler eingeführte, in der zweiten Columne benutzte Angabe des Volumzuwachses in Cubikcentimetern, den ein Gramm der Substanz beim Schmelzen erfährt. Man denkt sich hierbei die Ausdehnungscurven der festen und der geschmolzenen Substanz von beiden Seiten bis zur Schmelztempe-

[1]) Max Töpler, Inauguraldissertation (Bestimmung der Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen), 1894; daselbst ist S. 35 auch eine Zusammenstellung der Literatur gegeben.

ratur fortgesetzt und betrachtet die Differenz der Ordinaten über der Schmelztemperatur als Volumzuwachs. Eine gewisse Willkür und Unsicherheit enthält indess, wie leicht einzusehen, auch diese Definition. Wir machen noch darauf aufmerksam, dass unter allen untersuchten Elementen nur Eisen und Wismuth einen negativen Zuwachs zeigen, d. h. sich beim Schmelzen zusammenziehen, wie das auch das Eis thut.

39 **Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck.** Der Schmelzpunkt (und Erstarrungspunkt, den wir von nun an als mit dem Schmelzpunkte zusammenfallend annehmen wollen) ändert sich, wenn der Druck geändert wird, unter dem der schmelzende Körper steht, und zwar gilt dafür folgende Regel: Der Schmelzpunkt wird bei vermehrtem Drucke erhöht bei jenen Substanzen, deren Volum beim Schmelzen vergrössert wird; dagegen wird der Schmelzpunkt bei vermehrtem Drucke erniedrigt, wenn die Substanz beim Schmelzen ihr Volum verkleinert.

Das wichtigste Beispiel für den letzteren Fall ist das Eis, welches bekanntlich specifisch leichter, also voluminöser ist als das Wasser von 0°. In §. 4 haben wir behauptet, dass die Aenderungen des Luftdruckes den Schmelzpunkt des Eises nicht merklich beeinflussen. In der That bedarf es bedeutender Druckdifferenzen, um diesen Einfluss deutlich nachzuweisen und messend zu verfolgen.

Dass eine Druckerhöhung den Schmelzpunkt des Eises erniedrigen müsse, wurde zuerst von James Thomson und dann von R. Clausius[1]) theoretisch nachgewiesen und von William Thomson[2]) (Lord Kelvin) durch Versuche bestätigt. Indem wir uns die theoretischen Erörterungen auf später ersparen, wollen wir hier nur die experimentellen Beweise kennen lernen.

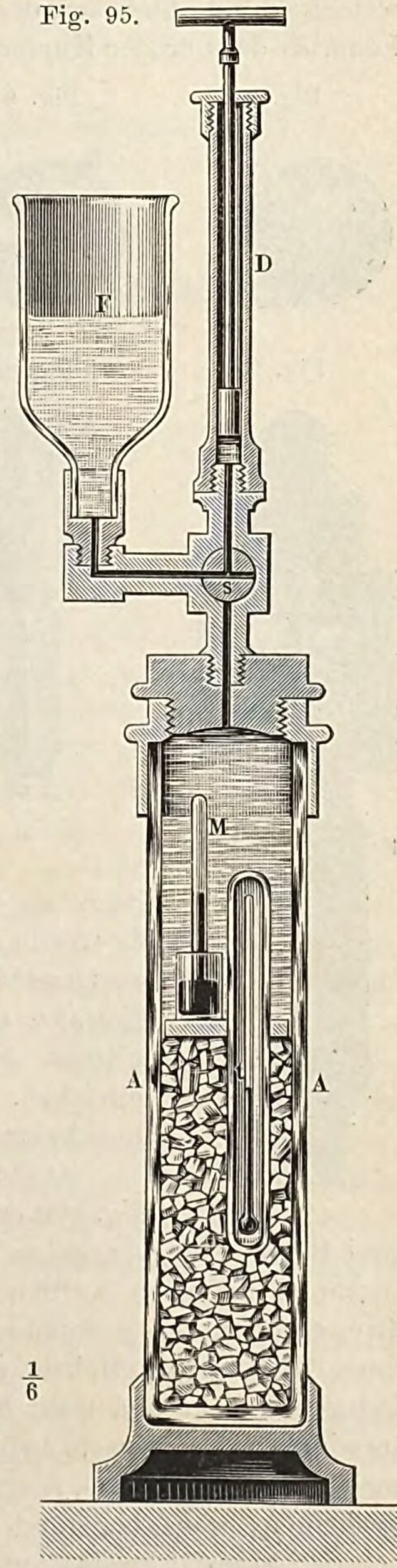
W. Thomson bediente sich eines Oersted'schen Compressionsapparates[3]), welcher, wie in Fig. 95 dargestellt ist, zur Hälfte mit Eisstücken, zur Hälfte mit Wasser gefüllt war. Das Eis wurde durch einen Bleiring am Aufsteigen gehindert. Ein sehr empfindliches Aetherthermometer t, welches zum Schutze gegen den Druck in eine Glasröhre eingeschlossen war, gestattete die gemeinschaftliche Temperatur von Eis und Wasser zu messen; ein geschlossenes Manometer M diente zur Bestimmung des Druckes.

Als der Druck in zwei Versuchen um 8,1 und 16,8 Atmosphären erhöht wurde, sank das Thermometer um 0,059° resp. um 0,129° C. Aus zahlreichen Beobachtungen wurde ermittelt, dass auf eine Druckzunahme von 1 Atmosphäre eine Schmelzpunktserniedrigung um 0,0075° erfolgt.

1) Pogg. Ann., Bd. LXXXI.
2) Ibid.
3) Bd. I, S. 138.

Es lässt sich daher erwarten, dass das Wasser unter sehr hohem Drucke noch bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen flüssig bleiben muss. Dass dies in der That der Fall ist, dafür sprachen schon die Versuche, welche William in Quebeck vor längerer Zeit angestellt hat, um die Kraft zu messen, mit welcher sich das gefrierende Wasser ausdehnt. Er setzte dicke eiserne Bomben, die mittelst eines eingeschlagenen Eisenstempels verschlossen waren, der Kälte aus. Erst bei einer sehr tiefen Temperatur wurde entweder der Stöpsel gewaltsam hinausgetrieben und dann drang ein Eiszapfen aus der Oeffnung hervor, Fig. 96 (a. f. S.), oder die Bombe wurde gesprengt und dann quoll eine Eisscheibe aus dem Spalte hervor, Fig 97 (a. f. S.). Die Form dieser herausgewachsenen Eispartien spricht nun entschieden dafür, dass das Wasser bei sehr tiefer Temperatur noch flüssig blieb und erst in dem Augenblicke zu Eis geworden ist, in welchem es Raum gewann.

Fig. 95.



Mousson endlich hat gezeigt[1]), dass man bei sehr niedriger Temperatur das Eis durch sehr starken Druck flüssig machen kann. Der Apparat, dessen er sich dazu bediente, ist in Fig. 98 im Durchschnitt, in Fig. 99 in kleinerem Maassstabe in äusserer Ansicht dargestellt. Durch die Axe eines massiven, unten vierkantigen, oben mit einem Schraubengewinde versehenen Prismas *A* des besten Stahls ist eine cylindrische Höhlung von 7,12 mm Weite gebohrt, welche sich oben von *b* bis *a* schwach conisch erweitert, so dass die Mündung bei *a* 8,61 mm Durchmesser hat. Von oben her ist nun ein ursprünglich etwas conisches und in die Höhlung *b a* passendes Stück reinen Kupfers *g* in die cylindrische Höhlung hineingetrieben, so dass es nach oben hin einen vollkommenen

[1]) Pogg. Ann., Bd. CV.

Verschluss der Höhlung bildet. Auf den Kupfercylinder *g* ist ein Stahlstempel *D* von gleichem Durchmesser mit der Höhlung *bc* aufgesetzt, welcher durch Anziehen der Schraubenmutter *E* hinabgedrückt werden kann, so dass er den Kupfercylinder *g* weiter in die Höhlung *bc* hinabtreibt. Unten setzt sich an die cylindrische Höhlung *bc* gleichfalls eine conische, aber sich rascher erweiternde Höhlung an, in welche der Kupferconus *f* passt, der mittelst der Stahlschraube *C* fest in seiner Höhlung eingedrückt werden kann.

Fig. 96.

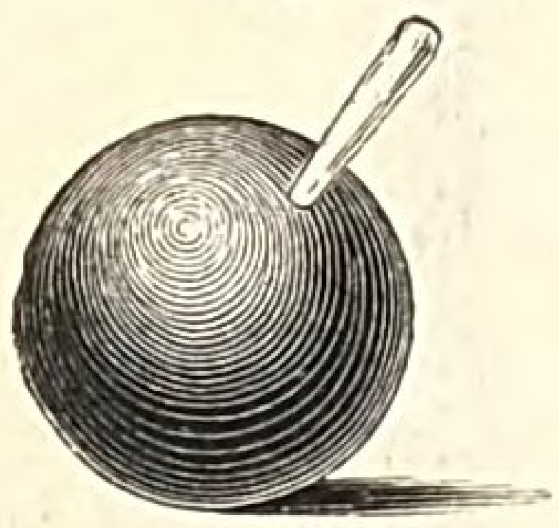


Fig. 97.

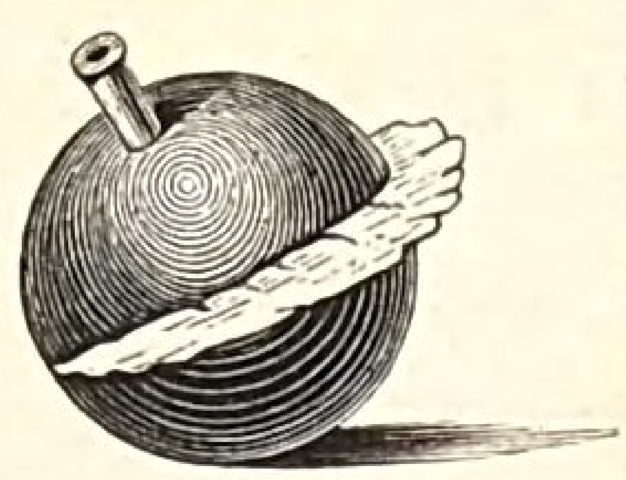


Fig. 98.

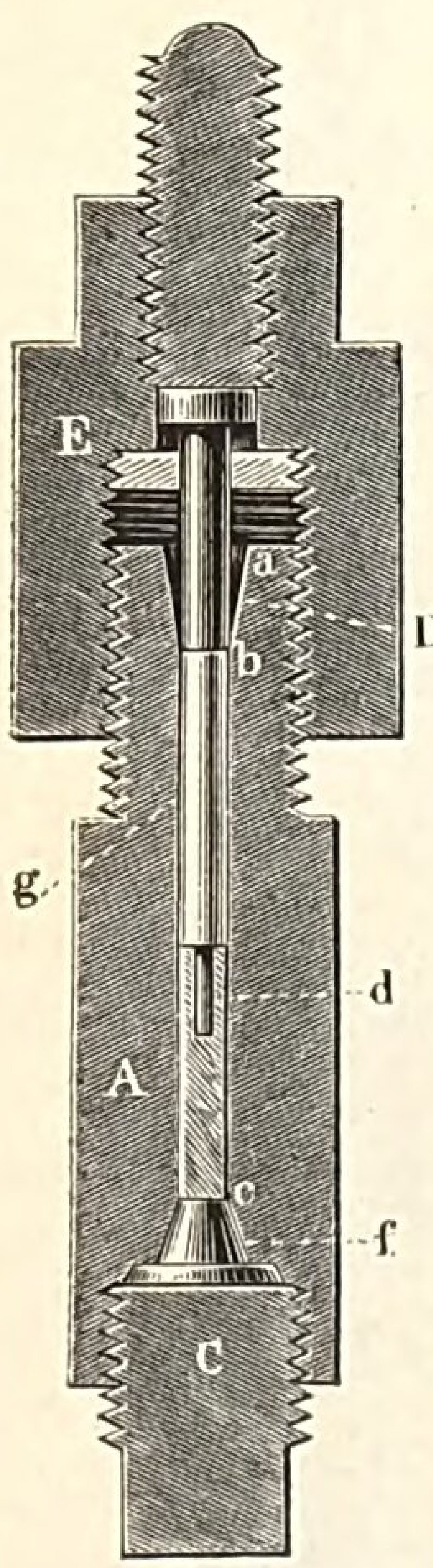
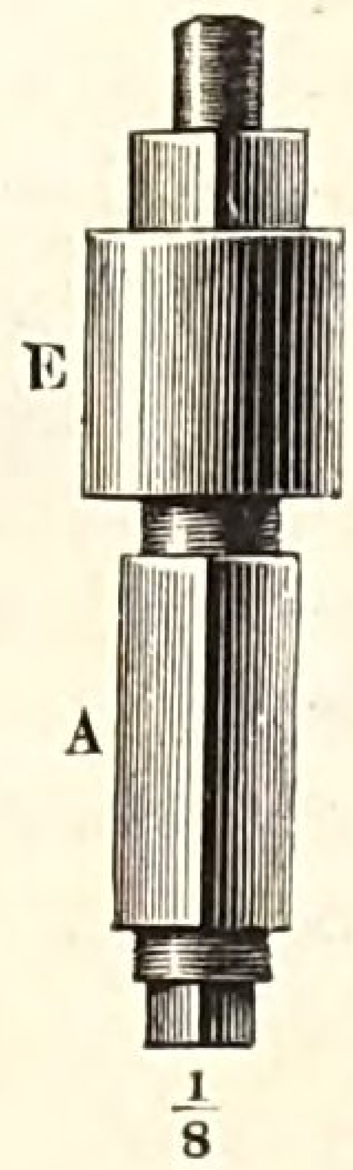


Fig. 99.



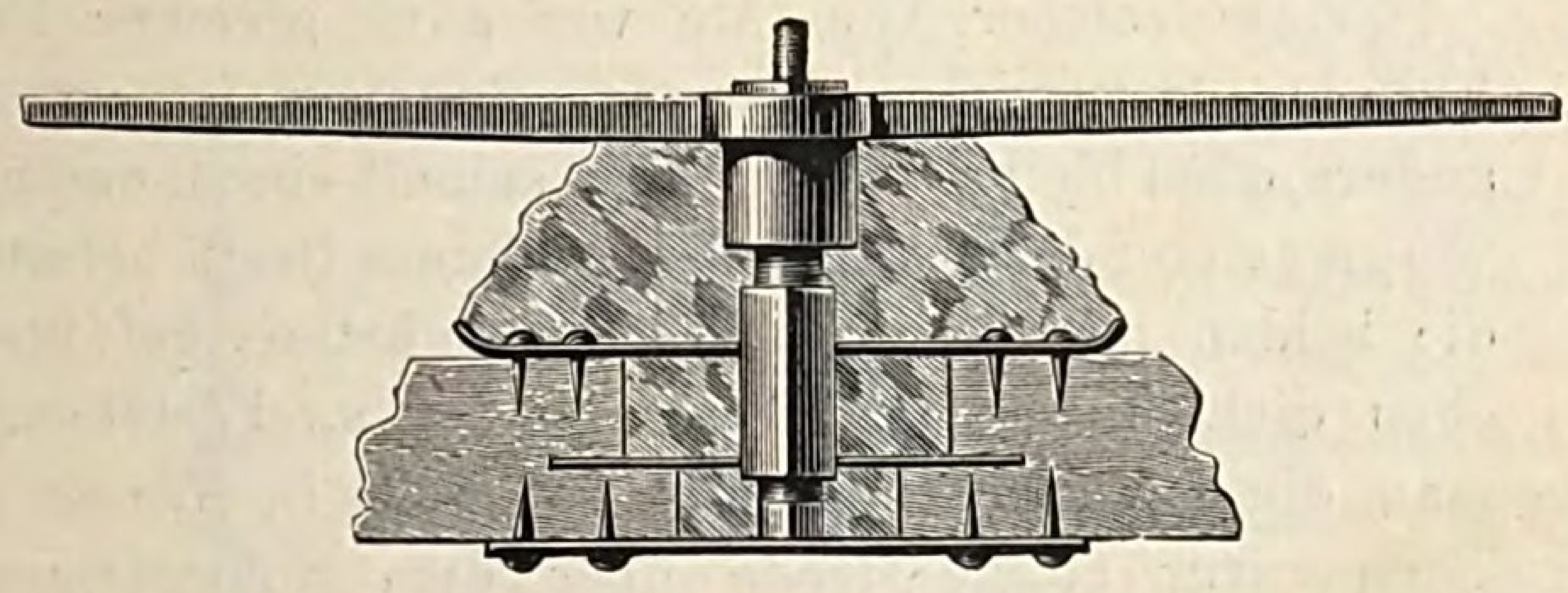
Um den Versuch anzustellen, wird zunächst die Schraube *C* und der Kupferconus *f* entfernt, der ganze Apparat wird umgekehrt, so dass *E* unten, *A* oben ist, und der über *g* noch freie Theil der Höhlung *bc* mit ausgekochtem Wasser gefüllt, in welches man dann den kupfernen Index *d* hinabfallen lässt. Bei unveränderter Stellung, während also *d* auf *g* aufsteht, wird nun der ganze Apparat einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, das Wasser gefriert und hält dadurch den Kupferindex an der Stelle fest, welche er eben einnimmt. Es wurde nun die durch das Gefrieren des Wassers im Grunde des conischen Raumes bei *c* entstandene Eiswarze entfernt, der Kupferkegel *f* eingesetzt und mittelst der Schlussschraube *C* möglichst fest eingetrieben. Nun wurde der ganze Apparat wieder umgekehrt, so dass *E* oben, *C* unten war.

Nachdem er in dieser Stellung in der durch Fig. 100 erläuterten Weise in einem starken, zwischen zwei Bäumen angebrachten Balken befestigt und ringsum mit Kältemischung umgeben worden war, während sich also der Index *d* im Eise dicht unter *g* befand, wurde die Schraubenmutter *E* mittelst eines 6 dm langen Hebels allmälig mehr und mehr angezogen und dadurch *g* mehr und mehr hinabgedrückt. Blieb das Eis bei der Compression fest, so musste beim Oeffnen der unten liegenden Schraube *C* nach dem Kupferkegel *f* erst ein Eiscylinder und dann der Index *d* erscheinen; war aber durch den Druck Wasser entstanden, so musste sich der Index *d* an das untere Ende des Hohlraumes nach *c* begeben, er musste also nach dem Entfernen von *f* zuerst und dann erst der massive Eiscylinder erscheinen.

Um eine Erwärmung des Apparates durch mechanische Arbeit zu verhindern, wurde das Niederdrücken von *g* nur sehr langsam ausgeführt, es wurde nämlich die Schraubenmutter *E* von fünf zu fünf Minuten jedesmal nur um 45° gedreht und damit ungefähr vier Stunden lang fortgefahren.

Als man nach diesem Verfahren die untere Schlussschraube (immer bei voller Kälte) öffnete, trat sofort der Kupferconus *f* etwas heraus

Fig. 100.



und an seiner Seite bildete sich augenblicklich Eis. Gleich hinter dem Conus *f* folgte der Index *d* und erst nach diesem ein dichter Eiscylinder, der sich im Augenblicke des Oeffnens gebildet haben musste.

Dadurch war der Beweis geliefert, dass Eis durch hinlänglich starken Druck bei ungefähr — 18° C. in Wasser verwandelt wird. Den Druck, welchem das Eis bei diesem Versuche ausgesetzt war, schätzt Mousson auf ungefähr 13000 Atmosphären.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes des Eises durch Druck spielt eine wichtige Rolle bei der Erklärung der sogenannten Regelation des Eises, auf welche wir später zurückkommen werden.

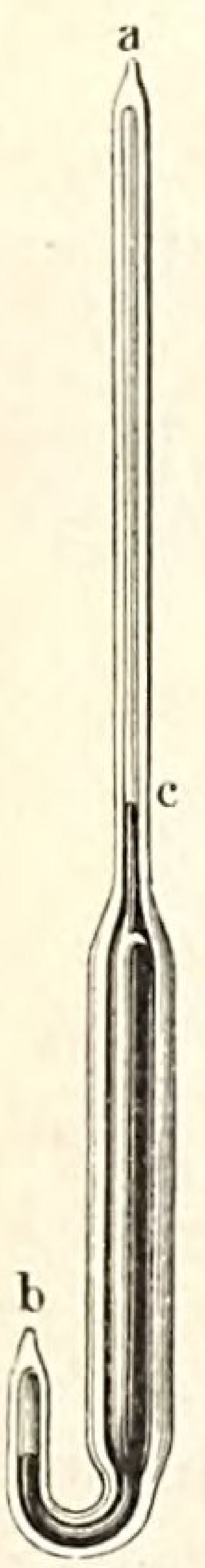
Dass bei anderen Substanzen, welche sich beim Erstarren zusammenziehen, der Schmelzpunkt durch Vermehrung des Druckes erhöht werde, hat Bunsen[1]) experimentell nachgewiesen. Bunsen stellte den Versuch in folgender Weise an. Ein sehr dickwandiges, ungefähr 3 dm langes Glasrohr von einer inneren Weite von wenigen Millimetern wurde an dem einen Ende zu einer feinen, 50 bis 60 cm langen Haarröhre ausgezogen, welche möglichst genau kalibrirt wurde. Das untere Ende des Glasrohres wurde gleichfalls zu einer, aber nur $3^1/_2$ cm langen und etwas weiteren Röhre ausgezogen und umgebogen, wie es Fig. 101 (a. f. S.) anschaulich macht.

Durch Aufsaugen wurde nun der ganze Apparat vollständig mit Quecksilber gefüllt und alsdann das längere Haarrohr bei *a* zugeschmolzen. Nach dem Erkalten wurde durch gelindes Erwärmen bei *b* eine kleine Menge Quecksilber ausgetrieben und dafür, indem man wieder abkühlte, eine kleine Menge der zu prüfenden geschmolzenen Substanz eingesaugt. Darauf wurde nun auch bei *b* der Apparat zugeschmolzen, das längere Haarrohr bei *a* wieder geöffnet und der

1) Pogg. Ann., Bd. LXXXI, 1850.

ganze Apparat ein bis zwei Grad über den Schmelzpunkt der darin enthaltenen Substanz erwärmt, wobei ein Theil des Quecksilbers aus der offenen Spitze bei *a* ausfliesst. Ist endlich nach abermaligem Abkühlen der Stand des Quecksilbers im Capillarrohre bei *c* nebst dem Thermometer- und Barometerstande notirt, so wird die Spitze bei *a* abermals zugeschmolzen und dadurch eine Luftsäule von bekannter Länge abgesperrt.

Fig. 101.



Zwei solcher Apparate von ganz gleicher Form und Füllung, deren einer bei *a* zugeschmolzen ist, während der andere offen bleibt, werden nun sammt einem empfindlichen Thermometer dergestalt auf ein kleines Brett befestigt, dass die beiden mit der zu prüfenden Substanz gefüllten Röhrchen dicht neben der Thermometerkugel stehen. Senkt man diese Vorrichtung nur so weit in Wasser, dessen Temperatur einige Grade über dem Schmelzpunkte der Substanz liegt, dass eben nur die Röhrchen *b* untergetaucht sind, so sieht man, dass bei allmäliger Abkühlung des Wassers die Erstarrung gleichzeitig in beiden Röhrchen erfolgt. Wird aber der Apparat tiefer in das warme Wasser eingetaucht, so erfolgt durch Ausdehnung des Quecksilbers im verschlossenen Instrumente ein Druck, welcher an der Zusammenpressung der Luft im Capillarrohre *cb* leicht gemessen und durch Einsenken und Hervorziehen des Instrumentes aus der Erwärmungsflüssigkeit beliebig gesteigert oder vermindert werden kann. Der Druck in dem offenen Instrumente bleibt dagegen während der ganzen Dauer des Versuches nahezu unverändert. Die Temperaturdifferenz, um welche die Substanz im verschlossenen Instrumente eher erstarrt als im offenen, giebt die Schmelzpunktserhöhung für den beobachteten Druck.

Ein mit Wallrath angestellter Versuch gab folgendes Resultat:

Druck	Erstarrungspunkt
1 Atmosphäre	47,7° C.
96 „	49,7 „
158 „	50,9 „

Derselbe Versuch mit Paraffin wiederholt gab:

Druck	Erstarrungspunkt
1 Atmosphäre	46,3° C.
85 „	48,9 „
100 „	49,9 „

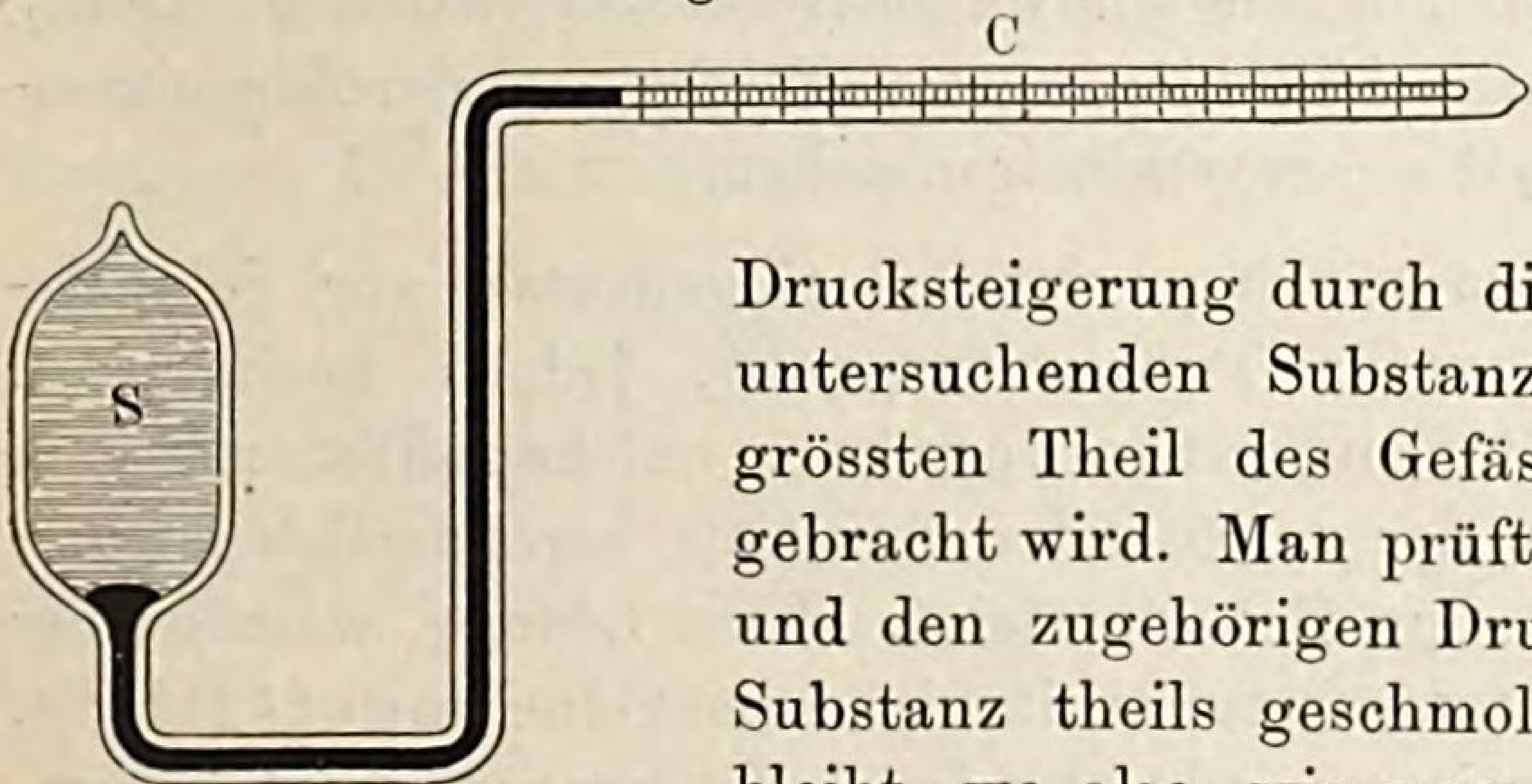
Hopkins[1]) erhielt nach einer anderen Methode folgende Resultate:

[1]) Dingl. Journ., Bd. CXXXIV.

Druck	Schmelztemperatur von			
	Wallrath	Wachs	Schwefel	Stearin
1 . . .	51° C.	64,5° C.	107,0° C.	72,5° C.
519 . . .	60 „	74,5 „	135,2 „	73,6 „
792 . . .	80,2 „	80,2 „	140,5 „	79,2 „

Eine Modification des Bunsen'schen Apparates wurde von De Visser[1]) unter dem Namen Manokryometer beschrieben (Fig. 102),

Fig. 102.



sie unterscheidet sich im Wesentlichen nur dadurch vom Bunsen'schen, dass die Drucksteigerung durch die Ausdehnung der zu untersuchenden Substanz selbst, welche den grössten Theil des Gefässes ausfüllt, hervorgebracht wird. Man prüft dabei die Temperatur und den zugehörigen Druck, bei welchem die Substanz theils geschmolzen, theils fest verbleibt, wo also, wie man sagt, die flüssige und die feste Phase mit einander im Gleichgewichte stehen, da keine sich auf Kosten der anderen ausbreitet.

Aehnliche Versuche liegen von Damien[2]) vor. Er hat dabei die interessante Entdeckung eines Stoffes, Naphtylamin gemacht, dessen Schmelzpunkt für einen gewissen Druck (80 Atmosphären) ein Maximum (50,543°) erreicht, um bei noch höheren Drucken wieder abzunehmen. Bei einem Druck von 1 Atmosphäre und von 170 Atmosphären beträgt der Schmelzpunkt nur 49,75°.

Sehr hohe Drucke wendete Amagat[3]) an. Er fand den Schmelzpunkt von Tetrachlormethan, welcher bei 1 Atm. — 30° beträgt, bei 1160 Atm. bis auf + 19,5° angewachsen. Auch Benzol erhöhte seinen Schmelzpunkt von + 5,4° auf 22°, als der Druck von 1 bis circa 700 Atm. anstieg.

Sättigungs- und Gefriertemperaturen der Lösungen; 40
Kryohydrate. Ausser durch Schmelzen kann ein fester Körper auch dadurch in flüssigen Zustand gelangen, dass er sich mit einer tropfbaren Flüssigkeit, dem Lösungsmittel, zu einer losen flüssigen Verbindung, einer Lösung, vereinigt. Man pflegt im Allgemeinen nur solche Verbindungen Lösungen zu nennen, aus denen man den gelösten Körper durch Verdampfen oder Abkühlen wieder abscheiden kann. Wird z. B. Zink in Schwefelsäure „gelöst", so tritt eine tiefergehende chemische Wirkung ein, es wird Wasserstoff entbunden und

1) Zeitschr. phys. Chem. IX, S. 767.
2) Damien, Compt. rend. **112**, 785, 1891.
3) Amagat, Compt. rend. **105**, 165, 1887.

das Zink ist nicht mehr als solches abscheidbar, sondern als schwefelsaures Zinkoxyd. Wir sprechen daher richtigerweise nur von einer Zinkvitriollösung, aber nicht von einer Zinklösung. In vielen Fällen lässt sich jedoch gar nicht entscheiden, welche Verbindung in der Lösung als vorhanden angenommen werden soll, da bei verschiedenem Gehalte, sowie bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Körper abgeschieden werden können. Der beim Abkühlen abgeschiedene Körper ist also nicht immer identisch mit demjenigen, welcher gelöst wurde. So z. B. können wir wasserfreies Chlorcalcium, $CaCl_2$, in Wasser lösen und beim Abkühlen wasserhaltiges von der Zusammensetzung $CaCl_2 + 6 H_2O$ auskrystallisiren sehen.

Die Lösungstemperatur ist im Gegensatze zur Schmelztemperatur kein constanter Temperaturpunkt, jedoch nach unten begrenzt durch die Sättigungstemperatur, welche selbst mit dem Gehalte der Lösung an der zu lösenden Substanz veränderlich ist und zwar in der Regel mit dem Gehalte steigt. Eine Lösung, welche über die jeweilige Sättigungstemperatur erhitzt ist, heisst eine ungesättigte, sie wird zu einer gesättigten entweder durch Verdampfen des Lösungsmittels, oder durch Zuführung neuer Mengen des gelösten Körpers, oder durch Abkühlen bis zur Sättigungstemperatur. Beim weiteren Abkühlen beginnt entweder sofort die Ausscheidung des gelösten Körpers, oder diese zögert in ähnlicher Weise wie beim Erstarren unterkühlter geschmolzener Körper, und dann entsteht eine übersättigte Lösung.

Ist jedoch der Gehalt der Lösung unterhalb einer bestimmten Grenze, so wird beim Abkühlen zuerst das Lösungsmittel im festen Zustande (z. B. das Wasser als Eis) abgeschieden, bis bei einer bestimmten Temperatur Alles zu erstarren beginnt. Steht endlich der Gehalt gerade an der erwähnten Grenze, so werden Lösungsmittel und gelöster Körper zugleich und bei constanter Temperatur in constantem Verhältnisse abgeschieden.

Dieser Sachverhalt wird am allerbesten durch eine graphische Darstellung zum Verständniss gebracht. Das Verhalten jeder Lösung ist nämlich durch ein System von zwei (ausnahmsweise mehreren) Curven bestimmt, welche wir die Gefrier- und die Sättigungscurven nennen wollen. Wir erhalten diese Curven, indem wir auf der Abscissenaxe den Gehalt der Lösung, als Ordinaten die Temperaturen auftragen, bei welchen die Lösung beim Abkühlen zu gefrieren oder zu krystallisiren beginnt, vorausgesetzt, dass jede Unterkühlung vermieden wird. Der Gehalt der Lösung kann jedoch auf mehrfache Weise ausgedrückt werden. Man rechnet entweder:

1. nach Procenten auf Hundert, d. h. man giebt die Anzahl Gewichtstheile p' der gelösten Substanz auf 100 Theile (oder auch auf 1 Theil) des Lösungsmittels an, oder

2. nach Procenten in Hundert, d. h. man giebt die Anzahl Gewichtstheile p der gelösten Substanz in 100 Theilen der Lösung an, oder
3. nach stöchiometrischer Methode, indem man die Anzahl Molecüle n des Lösungsmittels angiebt, welche auf 1 Molecül der gelösten Substanz vorhanden sind.

Jede dieser Darstellungsweisen des Gehaltes kann unter Umständen die vortheilhafteste sein; es ist auch immer leicht, die eine aus der anderen zu berechnen. Bezeichnen wir nämlich mit M das Molecülgewicht der gelösten Substanz, mit L das des Lösungsmittels (für Wasser = 18), so findet man leicht folgende Beziehungen:

$$p' = \frac{100\,p}{100 - p} = \frac{100\,M}{n\,L}$$

$$p = \frac{100\,p'}{100 + p'} = \frac{100\,M}{M + n\,L}$$

$$n = \frac{100\,M}{p'\,L} = \frac{M\,(100 - p)}{p\,L}.$$

Als Beispiel mögen die Gefrier- und Sättigungscurven der Lösung des salpetersauren Ammoniaks in Wasser dienen, welche in den Fig. 103, 104 u. 105 (a. f. S.) nach den Messungen, welche Dr. Tollinger im Laboratorium des Verfassers ausgeführt hat, construirt sind. Betrachten wir in Fig. 103 die beiden Curven, welche sich im Punkte θ durchschneiden. Der zu θ gehörige Abscissenwerth 76,3 bezeichnet den Grenzgehalt, welcher für das Verhalten der Lösung beim Abkühlen entscheidend ist. Enthält nämlich die Lösung weniger als 76,3 Thle. Salz auf 100 Thle. Wasser, so scheidet sie beim Abkühlen zunächst Eis aus. Es geschieht dies (falls Unterkühlung vermieden wird) bei jener Temperatur unter Null, welche durch die betreffende Ordinate der Gefriercurve gegeben ist. Da durch die Eisausscheidung der Gehalt der Lösung steigt, so nähert er sich endlich der Grenze 76,3 und ebenso nähert sich gleichzeitig die Gefriertemperatur dem Werthe $\theta = -17{,}5$.

Enthält die Lösung mehr als 77,3 Thle. Salz auf 100 Thle. Wasser, so scheidet sich beim Abkühlen zunächst nur Salz aus. Diese Ausscheidung erfolgt (falls Unterkühlung vermieden wird) bei den durch die Sättigungscurve gegebenen Temperaturen. Da durch die Salzausscheidung der Gehalt sinkt, so sinkt auch die Sättigungstemperatur fortwährend. Endlich erreicht hierdurch der Gehalt die Grenze 76,3 und ebenso die Sättigungstemperatur den Werth $\theta = -17{,}5$.

Hätte die Lösung von vornherein den Grenzgehalt 76.3, so würde sie weder Eis noch Salz ausscheiden, bis sie auf $-17{,}5^0$ abgekühlt ist.

Was geschieht nun, wenn man die Abkühlung weiter fortsetzt?

Bei einer Lösung unter 76,3 Gehalt wird, sobald nach vorausgegangener Eisausscheidung der Grenzgehalt 76,3 und die Temperatur

$\theta = -17,5^0$ erreicht ist, die Ausscheidung von Salz beginnen. Da jedoch hierdurch der Gehalt wieder schwächer wird, so muss also auch

Fig. 103.

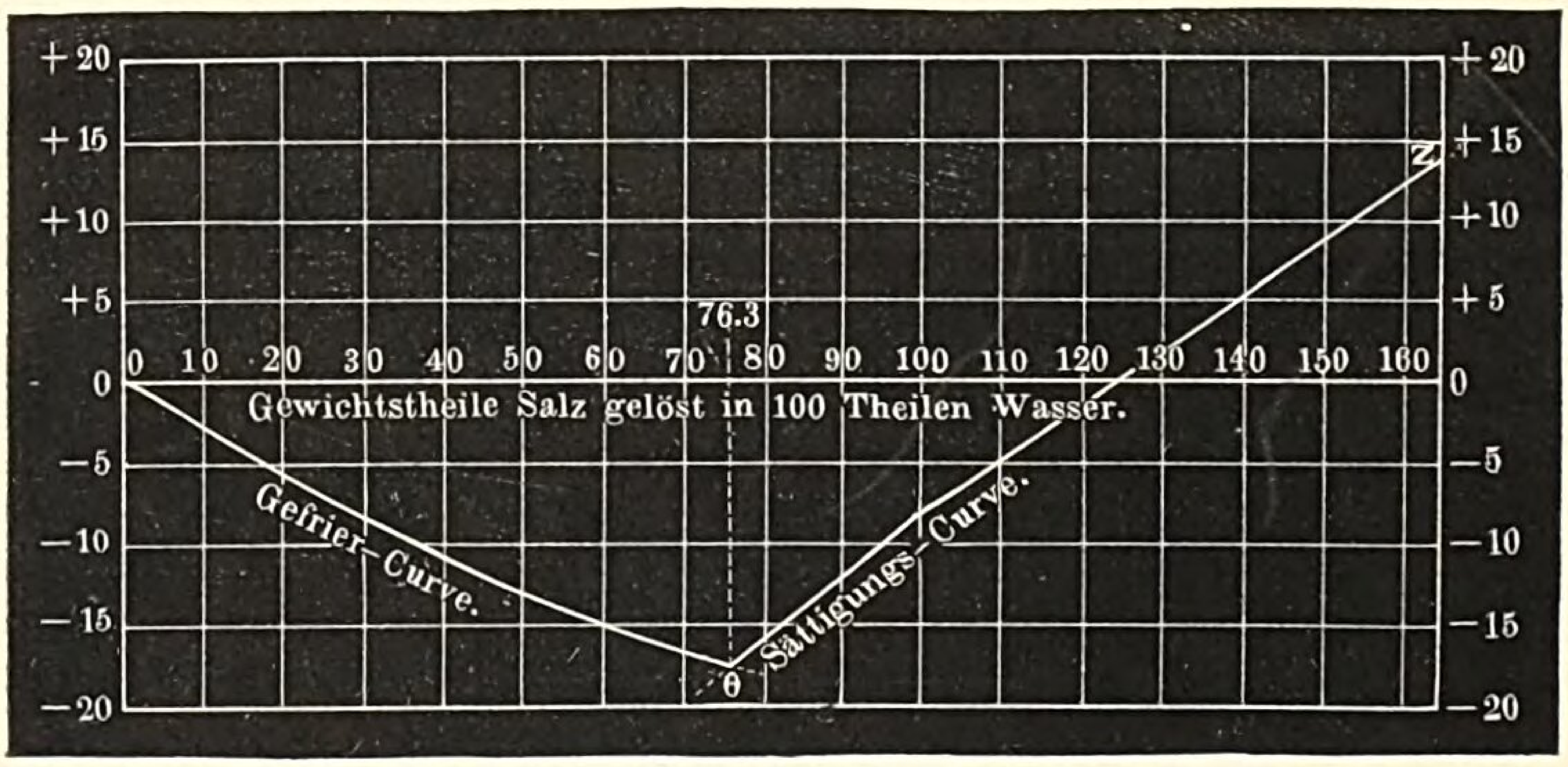


Fig. 104.

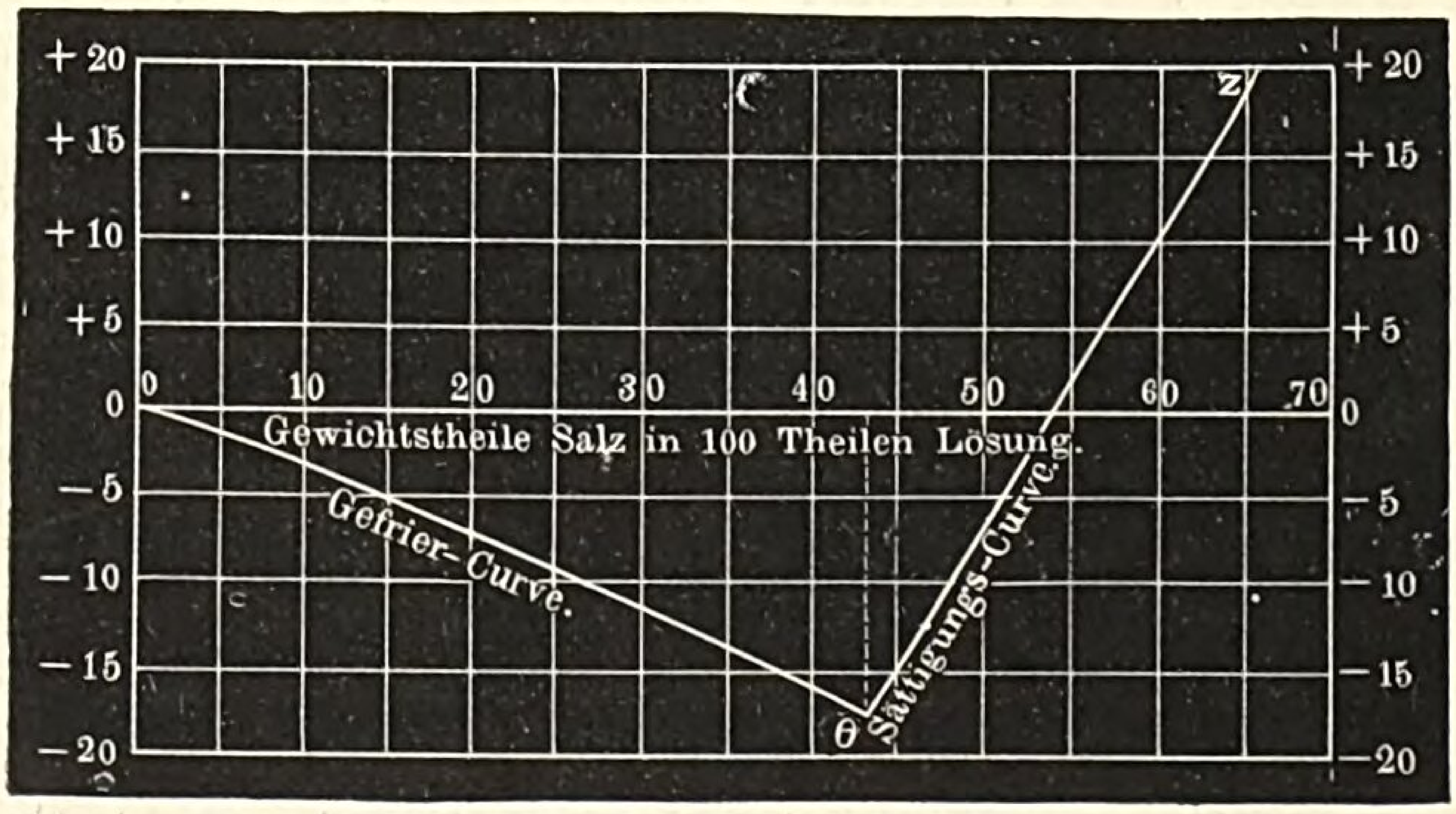
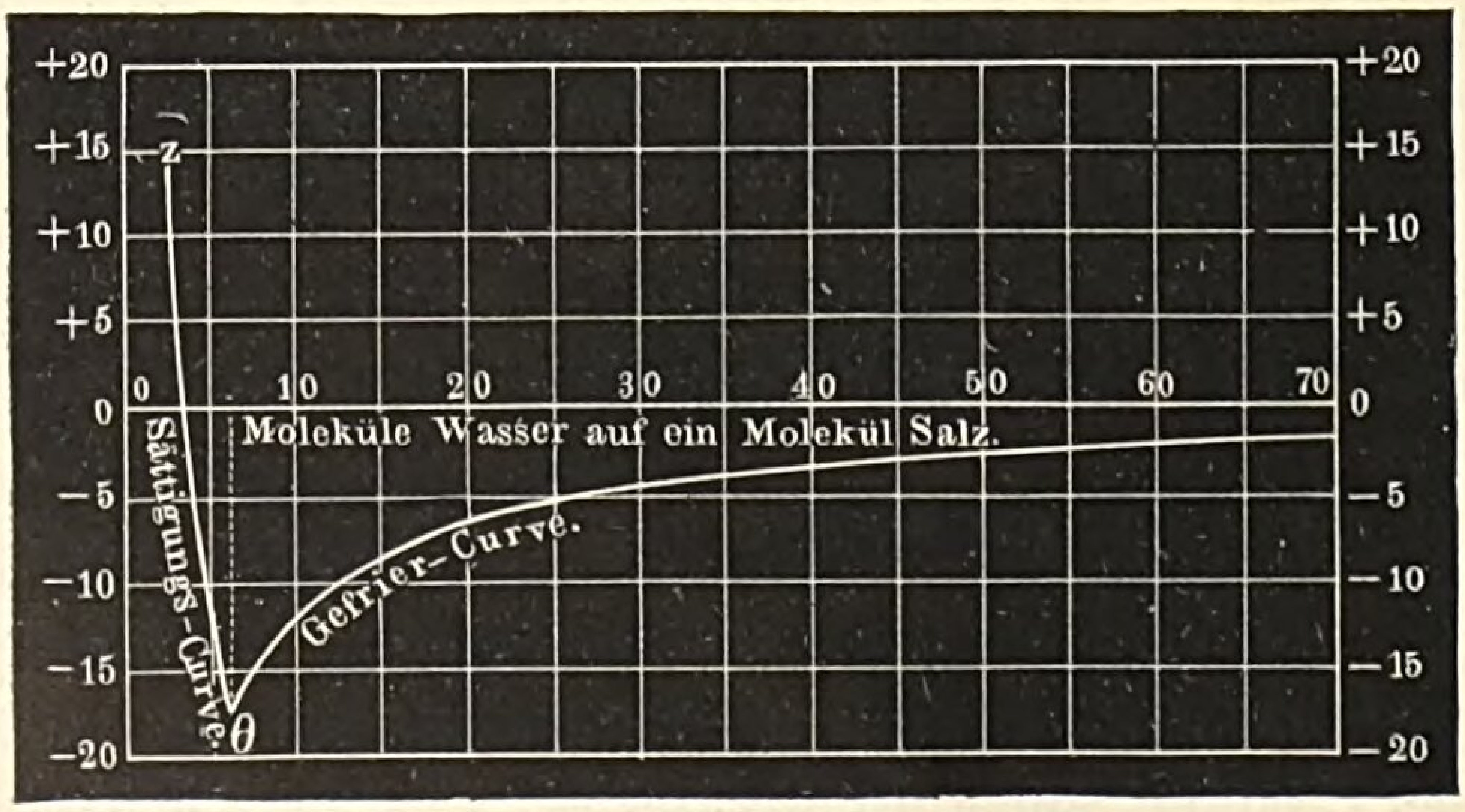


Fig. 105.



wieder das Eis abgeschieden werden. Der Gehalt der Lösung kann sich daher nie weit von dem Grenzgehalte entfernen, ebenso muss die Temperatur der Lösung bei θ^0 stehen bleiben und die procentische Zusammensetzung des von nun an abgeschiedenen innigen Gemisches von Eis und Salz muss dieselbe sein, wie die jetzige der Lösung, nämlich 76,3 Thle. Salz auf 100 Thle. Eis.

Bei einer Lösung über 76,3 Gehalt wird analog zuerst Salzabscheidung erfolgen, bis der Grenzgehalt 76,3 und die Sättigungstemperatur $\theta = -17{,}5^0$ erreicht ist, dann wird, da fortgesetzte Salzausscheidung den Gehalt unter die Grenze 76,3 erniedrigt, Eisausscheidung beginnen. Dieselbe erhebt aber den Gehalt wieder, es muss also von da an zu gleichzeitigem Ausscheiden von Eis und Salz und überhaupt zu denselben Erscheinungen kommen wie oben.

Bei einer Lösung von genau 76,3 Gehalt wird von vornherein, sobald die Temperatur $-17{,}5^0$ erreicht ist, die gleichzeitige Ausscheidung von Eis und Salz beginnen, und da das ausgeschiedene Gemisch sowie die Lösung fortwährend dieselbe Zusammensetzung haben muss, so erstarrt mithin eine solche Lösung vom Grenzgehalte ebenso bei constanter Temperatur, wie ein geschmolzener einfacher Körper.

Dabei wird nur vorausgesetzt, dass die Unterkühlung sowohl für das Eis, als für das Salz (durch anfängliches Einwerfen eines Splitters von jedem der beiden) vermieden werde, da sich sonst die Curven über die Kreuzungsstelle hinaus fortsetzen könnten.

Eine einfache Ueberlegung lehrt nun auch, was umgekehrt vor sich gehen wird, wenn einer so erstarrten Lösung wieder Wärme zugeführt wird. So lange noch Eis und Salz im festen Zustande vorhanden sind, muss das Gemisch sich bei constanter Temperatur $= \theta$ verflüssigen. Erst von da an, wo nur mehr Eis allein oder nur mehr Salz allein ungelöst vorhanden ist, wird die Temperatur steigen. Ein inniges Gemisch von der Zusammensetzung des Grenzgehaltes wird daher einen constanten Verflüssigungspunkt bei θ^0 zeigen, also den constanten Schmelzpunkt gewöhnlicher fester Körper nachahmen.

Prof. F. Guthrie, der diese krystallinischen Ausscheidungen zuerst untersucht hat („Ueber Salzlösungen und gebundenes Wasser[1]", hielt dieselben wegen ihrer constanten Zusammensetzung und ihres constanten Schmelzpunktes für chemische Verbindungen und nannte sie „Kryohydrate".

Der Verfasser hat dagegen auf der Münchener Naturforscherversammlung 1877[2]) gezeigt, dass diese Eigenschaften sich durch die besonderen Umstände erklären, unter denen die Kryohydrate entstehen, und dass kein Grund bestehe, sie nicht für Gemische zu halten.

[1]) Poggend. Bleibl., Bd. 1, S. 1.

[2]) Jahresber. über die Fortschr. d. Chemie 1877, S. 77.

H. Offer[1]) hat dann auf Anregung des Verfassers durch die Bestimmung des specifischen Gewichtes, der Schmelzwärme und andere Versuche den Beweis erbracht, dass die Kryohydrate innige mechanische Gemenge von Eis mit Salz oder Salzhydraten seien.

Man nennt solche Gemische, deren Erstarrungspunkt von der Menge des erstarrten Bestandtheiles unabhängig, also constant ist, eutektische Gemische[2]). Zu diesen gehören nicht bloss die erwähnten Kryohydrate, sondern auch gewisse Metalllegirungen, z. B. von Wismuth mit 44,42 Proc. Blei oder mit 53,30 Proc. Zinn, oder 40,81 Proc. Cadmium oder 7,15 Proc. Zink, welchen Gemischen die constanten Schmelzpunkte 122,7°, 133°, 144° und 248° zukommen. Aendert man bei einem solchen eutektischen Gemische das Zusammensetzungsverhältniss, so wird der Schmelzpunkt stets erhöht. Es giebt aber auch den entgegengesetzten Fall, nämlich Gemische, welche bei bestimmtem Verhältniss ein Maximum des Schmelzpunktes haben, so dass jede Aenderung derselben den Schmelzpunkt erniedrigt, z. B. nach Roozeboom die Verbindung $FeCl_3 + 12 H_2O$, welche bei 37° zu festem Hydrat erstarrt, während Gehalt von mehr oder weniger Wasser den Erstarrungspunkt erniedrigt. Solche Gemische heissen dystektische Gemische[3]). Der erstarrende Körper ist in diesem Falle kein mechanisches Gemenge, sondern eine homogene Verbindung.

Die Eigenschaft der „Kryohydrate", einen constanten Erstarrungs- und Verflüssigungspunkt zu besitzen, kann zur Herstellung constanter tiefer Temperaturen benutzt werden. Wir kommen übrigens gelegentlich der Kältemischungen nochmals auf diesen Gegenstand zu sprechen.

Die Fig. 104 unterscheidet sich von Fig. 103 nur durch die Bedeutung der Abscissenwerthe. Sie hat in dem Falle einen Vorzug vor der letzteren, wenn es sich um einen Körper handelt, der, wie dies bei krystallwasserhaltigen Salzen der Fall ist, aus dem gelösten Zustande stetig in den geschmolzenen übergehen kann. Z. B. lässt sich eine Lösung von krystallisirtem Chlorcalcium, $CaCl_2 + 6 H_2O$, in Wasser ohne Ausscheidung einer Substanz eindampfen, bis nur mehr das geschmolzene Salz $CaCl_2 + 6 H_2O$ vorhanden ist. Freilich ist dasselbe nur scheinbar geschmolzen, in Wahrheit ist das „Schmelzen im eigenen Krystallwasser" eine vorausgehende Zersetzung und darauf folgende Lösung des entwässerten Bestandtheiles in dem abgeschiedenen Wasser. Berechnet man aber die „Procente in 100" in Bezug auf das krystallwasserhaltige Salz, so kann das geschmolzene Salz als eine 100 proc. Lösung angesehen werden. Die Curve $0z$ in Fig. 104 lässt sich dann bis zum Abscissenpunkte 100 fortführen und der Endpunkt der Sättigungscurve ist dann identisch mit dem Schmelzpunkte der

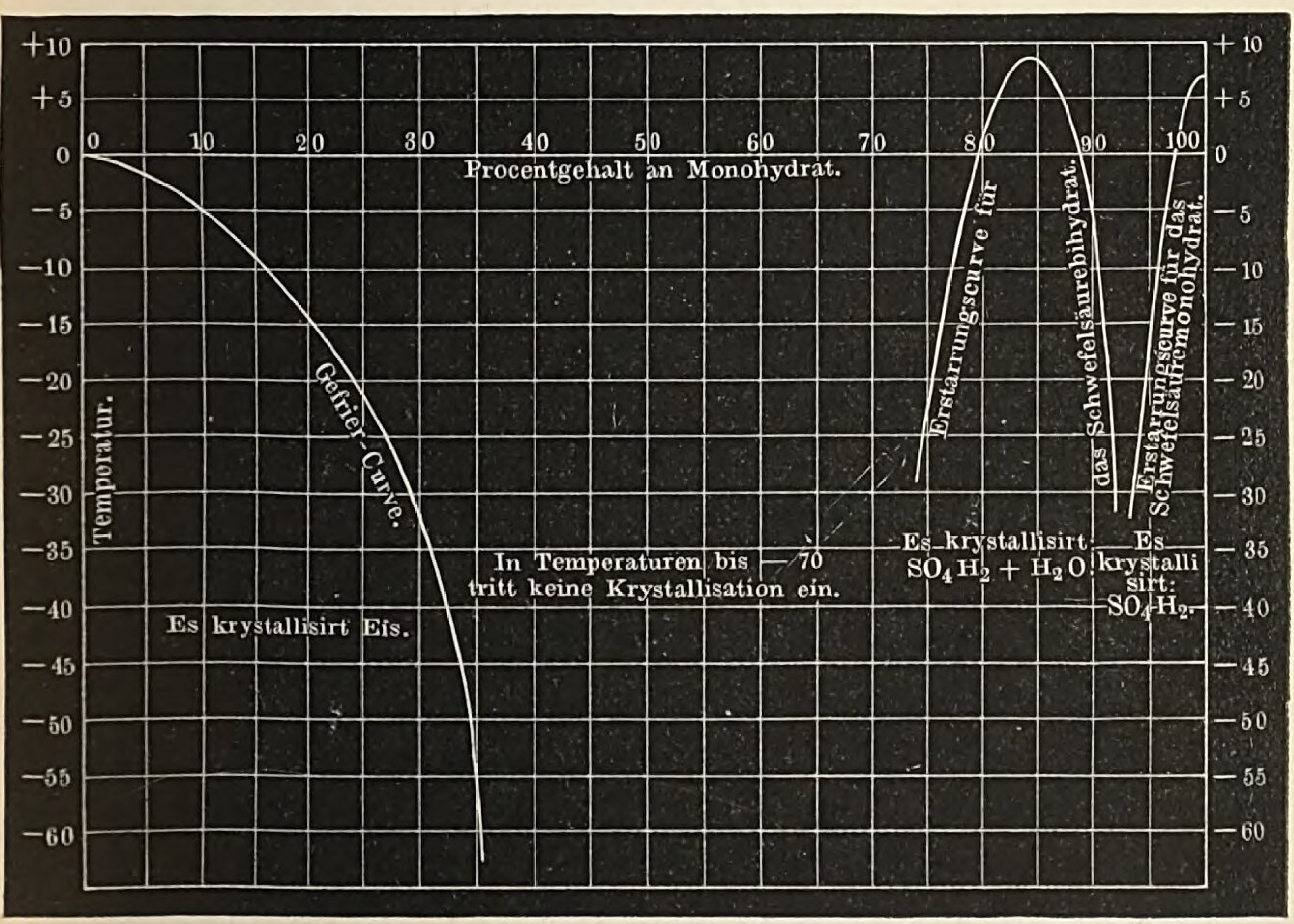
1) „Ueber Guthrie's Kryohydrate", Sitzungsber. d. Wien. Akad. 1880.
2) Diese Bezeichnung stammt von Guthrie.
3) Nernst, „Siede- und Schmelzpunkte", S. 116.

Substanz. Bei der Darstellung nach Fig. 103 dagegen fiele dieser Punkt unendlich weit nach rechts.

Die Darstellungsweise nach Fig. 105 endlich hat für chemische Betrachtungen den Vorzug, sie lässt z. B. sogleich erkennen, dass das „Kryohydrat“ des salpetersauren Ammoniaks 5·82 Mol. Wasser enthalten würde, woraus schon zu entnehmen ist, dass dasselbe keine chemische Verbindung sei, da einer solchen eine Zusammensetzung nach ganzen Molecülen zukommt. Dagegen hat diese Darstellungsweise den Nachtheil, dass nie die ganze Gefriercurve gezeichnet werden kann, da sie sich unendlich weit nach rechts erstrecken würde.

Die in §. 37 besprochenen Legirungen aus zwei Metallen spielen eine analoge Rolle, wie die Salzlösungen. Das eine Metall übernimmt

Fig. 106.



die Rolle des Eises, das andere die des Salzes, oder wahrscheinlicher, eine chemische Verbindung beider Metalle (entsprechend einem Hydrat des Salzes) tritt an Stelle des Salzes. Hieraus erklären sich dann die von Rudberg und Wiedemann beobachteten Erscheinungen während des Abkühlens.

Um noch ein Beispiel für einen complicirteren Fall anzuführen, ist in Fig. 106 das Verhalten der Schwefelsäure in ihren verschiedenen Concentrationen vom reinen Monohydrat, SH_2O_4, bis zur unendlichen Verdünnung, dem reinen Wasser, dargestellt und zwar nach den Angaben,

welche der Verfasser in Gemeinschaft mit E. Schnegg publicirt hat[1]). Die Abscissenwerthe bedeuten Procente an Monohydrat in 100 Theilen der Flüssigkeit. Verdünnte Säure bis zu 36 Proc. giebt beim Erstarren nur Eis. Der Gefrierpunkt sinkt sehr tief, der Durchkreuzungspunkt der Gefriercurve mit der Sättigungscurve wurde selbst im Kohlensäurebade bei -70^0 nicht erreicht. Schwefelsäure mit 36 bis 73 Proc. war gar nicht zum Erstarren zu bringen. Säure zwischen 74 und 93 Proc. scheidet beim Erstarren Schwefelsäurebihydrat aus, eine chemische Verbindung von Monohydrat und Wasser von der Formel $SH_2O_4 + H_2O$. Der Erstarrungspunkt wechselt aber sehr. Er ist $+ 8{,}81^0$ für das reine Bihydrat, welches 84,48 Proc. Monohydrat enthält, er sinkt weit unter -30^0 bei einer Säure, die sich den Grenzen 74 Proc. und 93 Proc. nähert. Zwischen 94 Proc. und 100 Proc. endlich erhebt sich der Erstarrungspunkt wiederum und erreicht $+ 6{,}79^0$ für das reine Monohydrat, während Säure von 98 Proc. erst bei 0^0, noch schwächere erst bei viel tieferen Temperaturen erstarrt[2]).

Man ersieht aus diesem Beispiele neuerdings, dass man nicht von einem Erstarrungspunkte, ja nicht einmal immer von einer Erstarrungscurve einer Lösung oder einer Mischung sprechen kann, da jede der möglicherweise entstehenden Verbindungen ihre eigene Erstarrungscurve besitzt.

Nun hätten wir noch einige Bemerkungen über die Uebersättigung oder Unterkühlung anzufügen. Die sehr ausgedehnten, aber oft sich widersprechenden Angaben über diese Erscheinung lassen sich etwa in Folgendes zusammenfassen. Die meisten Lösungen, vielleicht alle, lassen sich übersättigen, am leichtesten diejenigen der krystallwasserhaltigen Salze. Die Ansicht, dass wasserfrei krystallisirende Salze sich nicht übersättigen lassen, ist, wie sich der Verfasser z. B. am Salpeter überzeugt habe, unrichtig. Die Uebersättigung wird aufgehoben durch genügende Abkühlung, jedoch krystallisirt dann oft ein anderes Hydrat heraus. So giebt z. B. eine Lösung von Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10 H_2O$, beim Abkühlen oft Krystalle von $Na_2SO_4 + 7 H_2O$ und bleibt daneben dennoch für das erste Salz übersättigt. Die Uebersättigung wird meistens nach kurzer Zeit aufgehoben durch Oeffnen der Gefässe. Jedoch scheint es nicht der Zutritt der Luft, sondern der des Staubes zu sein, in welchem Salzkrystalle enthalten sind. Ebenso scheint Schütteln und Erschütterung nur dann wirksam zu sein, wenn dadurch am oberen

1) Sitzungsber. der Wien. Akademie, Bd. LXXI.

2) Raoul Pictet hat in den Compt. rend. (t. 119, p. 642) eine Untersuchung über denselben Gegenstand publicirt, welche im Grossen und Ganzen einen ähnlichen Verlauf der Curven zeigt, jedoch in einzelnen Punkten abweicht. So fand z. B. Pictet für verdünnte Schwefelsäure bis zu 6,77 Proc. Erstarrungspunkte, welche bis $+ 4{,}5^0$ steigen. Dieses an sich sehr unwahrscheinliche Resultat ist inzwischen durch eine Arbeit von W. Hillmayr (Sitzungsber. d. Wien. Akad. 1897) widerlegt und die oben von Pfaundler und Schnegg mitgetheilte Curve bestätigt worden.

Theile des Gefässes haftende Salztheilchen mit der Lösung in Berührung gebracht werden. Nur das Kratzen an den Gefässwänden mit harten Körpern scheint wirklich für sich schon wirksam zu sein. Ganz sicher wirkt stets nur Berührung mit einem Krystalle desjenigen Salzes, für welches die Lösung übersättigt ist, oder auch eines isomorphen Salzes. Letzterer Umstand erleichtert die Festhaltung der Hypothese, dass der Staub nur wirke, indem er Krystalle enthalte, auch bei solchen Salzen, die unmöglich in dem Staube der Luft enthalten sein können, wie z. B. zerfliessliche, sehr seltene, oder chemisch unhaltbare Salze. In diesem Falle müssten isomorphe Salze die Rolle übernehmen.

Da aber das Krystallisiren innerhalb längerer Zeiträume auch ganz spontan eintritt, wenn auch keine Krystalle zugeführt werden, so ist diese Hypothese auch nicht hinreichend. Ein Erklärungsversuch, den der Verfasser selbst auf Grundlage der Vorstellungen der mechanischen Wärmetheorie angedeutet hat, kann hier nicht mitgetheilt werden [1]).

Eine sehr eingehende Theorie der Uebersättigung und Unterkühlung, welche von den beobachteten Thatsachen in befriedigender Weise Rechenschaft giebt, hat O. Tumlirz [2]) veröffentlicht. Wir können dieselbe hier nicht wiedergeben, da sie Vorkenntnisse aus der mechanischen Wärmetheorie und einen grösseren Raum beansprucht, als uns hier zur Verfügung steht. Wir müssen uns beschränken zu sagen: Eine unterkühlte Flüssigkeit oder eine übersättigte Lösung befindet sich in einem Zustande labilen Gleichgewichtes, welches durch eine „Auslösung" in einen Zustand stabilen Gleichgewichtes übergeht, indem die Krystallisation eintritt.

Die in diesem Paragraphen mitgetheilten Thatsachen, speciell die Bildung der Kryohydrate, stehen mit den Dampfspannungen der Lösungen in einem gewissen Zusammenhange. Sie lassen sich viel allgemeiner und umfassender als Specialfolgerungen einer von dem amerikanischen Physiker J. Willard Gibbs aufgestellten Theorie des chemischen Gleichgewichtes ableiten. Auf diese unter der Bezeichnung „die Phasenregel" bekannt gewordene und insbesondere von H. W. Bakhuis Roozeboom und anderen holländischen Gelehrten weiter ausgebaute Theorie werden wir am Schlusse der Lehre von den Aggregatzuständen nochmals zurückkommen.

Sätze über die Gefrierpunktserniedrigung eines Lösungsmittels und Anwendung desselben auf die Moleculargewichtsbestimmung der gelösten Substanz. Gefrierapparat von E. Beckmann. 41 Wir haben im vorigen

[1]) Wien. Akad. Ber., Bd. 73, 1876; man vergleiche auch die Abhandlung von Tumlirz.

[2]) Wiener Akad. Ber., Bd. C., S. 1197, 1891; Bd. CII, S. 888, 1893; Bd. CIII, S. 266, 1894.

Paragraphen erfahren, dass der Zusatz eines löslichen Stoffes den Gefrier(Erstarrungs-)punkt des Lösungsmittels stets erniedrigt.

Regel von Blagden (Rüdorff). Die Gefrierpunktserniedrigung t ist (nahe) proportional der Menge des gelösten Stoffes.

Diese von Blagden 1788 gefundene Regel, welche später (1861) von Rüdorff[1]) neu aufgefunden wurde, besagt, dass die Fig. 103 gezeichnete Gefrierpunktscurve (nahe) geradlinig sei. Schon Blagden bemerkte, dass dies nicht immer der Fall sei, indem häufig die Gefriertemperatur rascher sinkt, als die Menge des gelösten Stoffes zunimmt. So z. B., wie Fig. 106 zeigt, bei der Schwefelsäure. In solchen Fällen lässt sich aber oft durch die Annahme, dass der gelöste Stoff mit dem lösenden Wasser ein Hydrat bilde, welches als solches in der Lösung vorhanden ist, die obige Regel von Blagden aufrecht erhalten. So z. B. würde die Gefriercurve der verdünnten Schwefelsäure nahe gerade, wenn man annehmen würde, dass sie eine Lösung des Hydrates $H_2SO_4 + 9\,H_2O$ in Wasser darstelle[2]). In anderen Fällen, z. B. beim Kupferchlorid, muss man annehmen, dass in concentrirter Lösung das Hydrat $CuCl_2 + 4\,H_2O$, in verdünnter Lösung $CuCl_2 + 12\,H_2O$ enthalten sei, was sich auch durch die blaue Farbe der ersteren und die grüne der letzteren zu bestätigen schien.

Allein schon der allmälige Uebergang der Farbe lässt vermuthen, dass der Sachverhalt durch über einander greifende Zersetzungen (Dissociationen) complicirt werde.

Die Regel von Blagden muss jedenfalls nur für solche Fälle als zutreffend anerkannt werden, bei welchen der gelöste Stoff nur aus gleichartigen Molecülen besteht und wobei nicht etwa in Folge von Dissociations- oder Polymerisationsvorgängen wechselnde Mengen verschiedenartig zusammengesetzter Molecüle des gelösten Stoffes vorhanden sind.

De Coppet zeigte 1871, dass die Regel von Blagden auch für übersättigte Lösungen gilt, d. h. dass die Gefrierpunktscurve (Fig. 103) sich über den Kreuzungspunkt mit der Sättigungscurve hinaus geradlinig fortsetzt und fand, indem er die Menge des gelösten Stoffes durch die Anzahl der gelösten Molecüle (in Grammen) auf 100 g des Lösungsmittels ausdrückte, eine Gesetzmässigkeit, die wir als die

Regel von Coppet aussprechen können: Die per Molecül hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigungen sind bei analogen Stoffen nahe gleich gross. Die Untersuchungen einer grossen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen in Wasser und anderen Lösungsmitteln von Raoult führte diesen dann 1882 zur Aufstellung der

Regel von Raoult: Eine Molekel irgend eines zusammengesetzten Stoffes in 100 Molekeln einer Flüssigkeit gelöst, erniedrigt deren Erstarrungspunkt um eine nahezu con-

[1]) Pogg. Ann. 114, 116, 145 (1861 bis 1871).

[2]) Vergleiche W. Hillmayr, Wien. Akad. Ber. 1897.

stante Grösse, nämlich um 0,62° C. Dabei müssen aber einige der bekannten Moleculargrössen verdoppelt oder verdreifacht werden, damit die Regel stimmt; nach neueren Untersuchungen hat sie überhaupt keine allgemeine Gültigkeit. Die Abweichungen, welche insbesondere durch zu grosse moleculare Gefrierpunktserniedrigungen in den wässerigen Lösungen sich ergeben, lassen sich auf die Annahme dissociirter Molekeln zurückführen, was auch mit anderweitigen Thatsachen im Einklange steht. Auf jeden Fall verhält sich jedes Lösungsmittel verschieden.

Wir können jetzt die Raoult'sche Regel so aussprechen:

Bezeichnen wir mit M das Moleculargewicht einer Substanz, mit m die Anzahl Gramme derselben auf 100 g eines Lösungsmittels, mit E die „moluculare Gefrierpunktserniedrigung", d. i. die Erniedrigung des Gefrierpunktes, welche durch Zusatz von M Gramm der Substanz zu 100 g Lösungsmittel hervorgebracht würde, so gilt für die Gefrierpunktserniedrigung t die Gleichung

$$t = E\frac{m}{M},$$

worin E eine nur vom Lösungsmittel abhängige, diesem eigenthümliche Constante ist[1]). Dieselbe beträgt beispielsweise für Wasser 18,5, für Essigsäure 39, für Benzol 49.

Die Auflösung obiger Gleichung nach M,

$$M = E\frac{m}{t},$$

gibt nun eine Methode, um aus der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung t, welche der Zusatz von m Gramm einer Substanz zu 100 g Lösungsmittel hervorbringt, das Moleculargewicht M zu berechnen.

Wir entnehmen als Beispiel den Bestimmungen von E. Beckmann[2]) die für Aceton, $(CH_3)_2CO$, ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen.

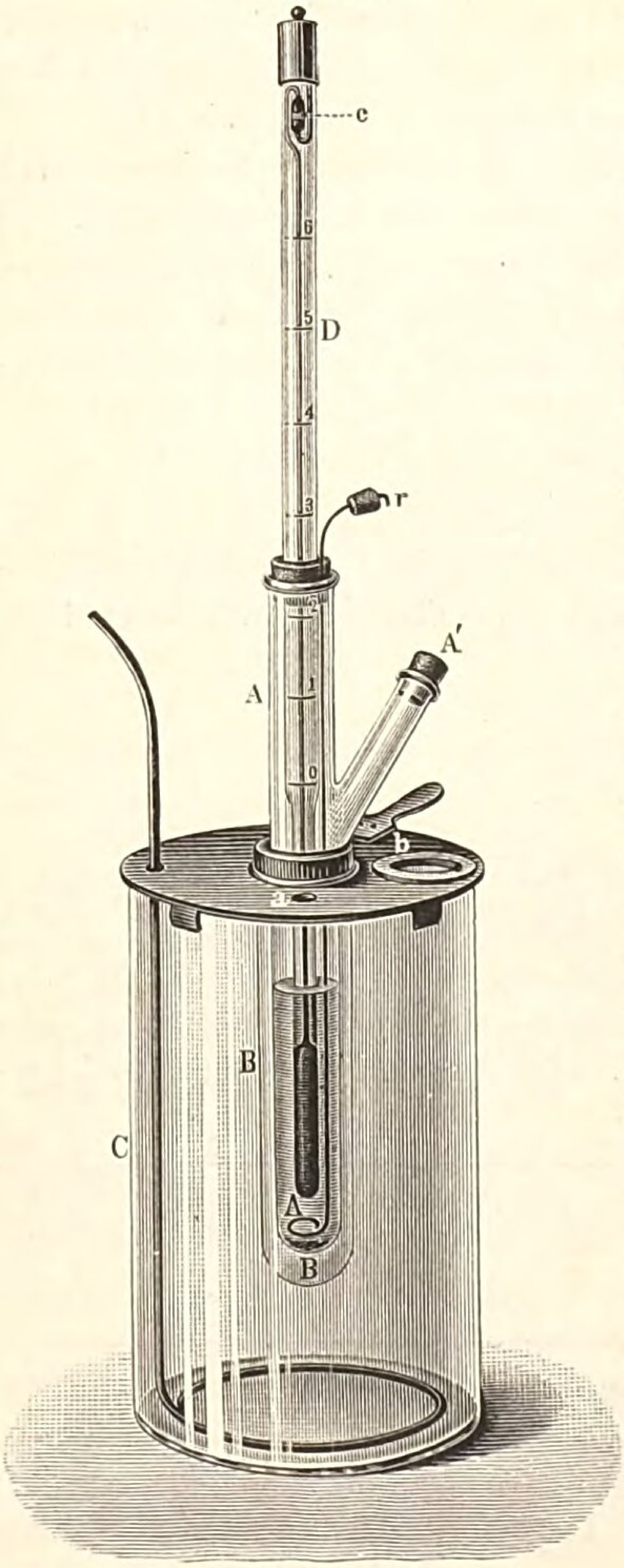
In Benzol ($E = 49$)			In Essigsäure ($E = 39$)			In Wasser ($E = 18,9$)		
m	t	M	m	t	M	m	t	M
0,473	0,405	57,2	0,502	0,340	57,6	0,662	0,220	56,9
1,458	1,220	58,6	1,776	1,175	58,9	2,416	0,770	59,3
4,592	3,615	62,2	4,402	2,835	60,6	6,221	1,930	60,9
7,162	5,365	65,4	9,202	5,785	62,0	12,35	3,820	61,1

[1]) Dieselbe lässt sich nach van't Hoff aus der absoluten Schmelztemperatur T des Lösungsmittels und der Schmelzwärme r in Grammcalorien pro Gramm Substanz theoretisch berechnen nach der Formel $E = 0,02\frac{T^2}{r}$. Die Rechnung ergiebt für Wasser 18,9, für Essigsäure 38,3, für Benzol 51, also nahe die oben angegebenen beobachteten Werthe. Wir können auf die Theorie dieser Formel hier noch nicht eingehen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie, S. 717, 1888.

Das aus der Formel $(CH_3)_2CO$ berechnete Moleculargewicht beträgt 58. Man sieht, dass nur die Lösungen unter 2 Proc. befriedigend übereinstimmende Werthe ergeben; bei den höheren Concentrationen erhält man zu hohe Moleculargewichte. Auf die von mehreren Autoren aufgestellten Theorien zur Erklärung dieser Abweichungen können wir hier nicht eingehen [1]).

Fig. 107.



Die Bestimmung der Erstarrungspunkte geschieht nach den im §. 37 angegebenen Methoden; doch hat E. Beckmann hierfür einen eigenen Apparat angegeben [2]), der in Figur 107 abgebildet ist. Das Gefäss A in Form eines starkwandigen Probirrohres mit seitlich angesetztem Rohr A' hat die Lösung aufzunehmen und enthält, mit Kork eingesetzt, ein in $^1/_{100}$ Grade getheiltes, sehr empfindliches metastatisches Thermometer (§. 11) und eine Röhre aus Platindraht mit zwei angelötheten Platinringen. Nach der neuesten Anordnung ist diese Röhre oben mit einem eisernen, mit Platin überzogenen Ringe in Verbindung, so dass man denselben durch einen Elektromagnet mit intermittirendem Strome auf und ab bewegen kann [3]), ohne dass feuchte Luft in den Apparat gelangt. Der untere Theil des Probirrohres ist mittelst Kork in ein weiteres Rohr eingesetzt, so dass ein Luftmantel das erstere umgiebt, und das Ganze ist in dem äusseren Gefässe mit Deckel befestigt, in welches eine Kühlflüssigkeit mit einem Rührer kommt. Man hält die Temperatur dieser Kühlflüssigkeit (Wasser, Wasser mit Eis, Eis mit Salz) immer einige Grade unter dem zu erwartenden Erstarrungspunkte der Lösung, so dass das Thermometer langsam sinkt

[1]) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl., I, S. 772.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 2, S. 638, 1888.
[3]) Ibid. 21, S. 240, 1896.

und beim Erstarren wieder ansteigt, worauf es vor neuerlichem Sinken constant bleibt. Man sorgt dafür, dass immer eine kleine erstarrte Menge des Lösungsmittels vorhanden sei, um Unterkühlung aufzuheben. Ist der Erstarrungspunkt der Lösungsflüssigkeit bestimmt, dann wird die zu lösende Substanz portionenweise bei A' eingebracht und dann jedesmal der Erstarrungspunkt ein paar Mal bestimmt, indem man den höchsten Stand, bis zu dem das Thermometer ansteigt, beobachtet [1]).

Die Verdampfung. Wenn man Wasser in einem offenen Gefässe ins Freie setzt, so nimmt seine Menge mehr und mehr ab, und nach kürzerer oder längerer Zeit verschwindet es vollständig, es verdunstet. Das Phänomen der Verdunstung geht rascher vor sich, wenn man eine Schale mit Wasser über Feuer zum Kochen bringt; in kurzer Zeit ist alles Wasser verschwunden. Es hat den gasförmigen Aggregatzustand angenommen und hat sich in Form von Wasserdampf in der atmosphärischen Luft verbreitet. Die meisten Flüssigkeiten sind dieser Umwandlung fähig, doch giebt es auch solche, welche erst in ihre Bestandtheile zerfallen, bevor sie sich verflüchtigen. Mit dem Namen Dampf bezeichnet man im Allgemeinen eine in gasförmigen Zustand übergegangene Flüssigkeit. 42

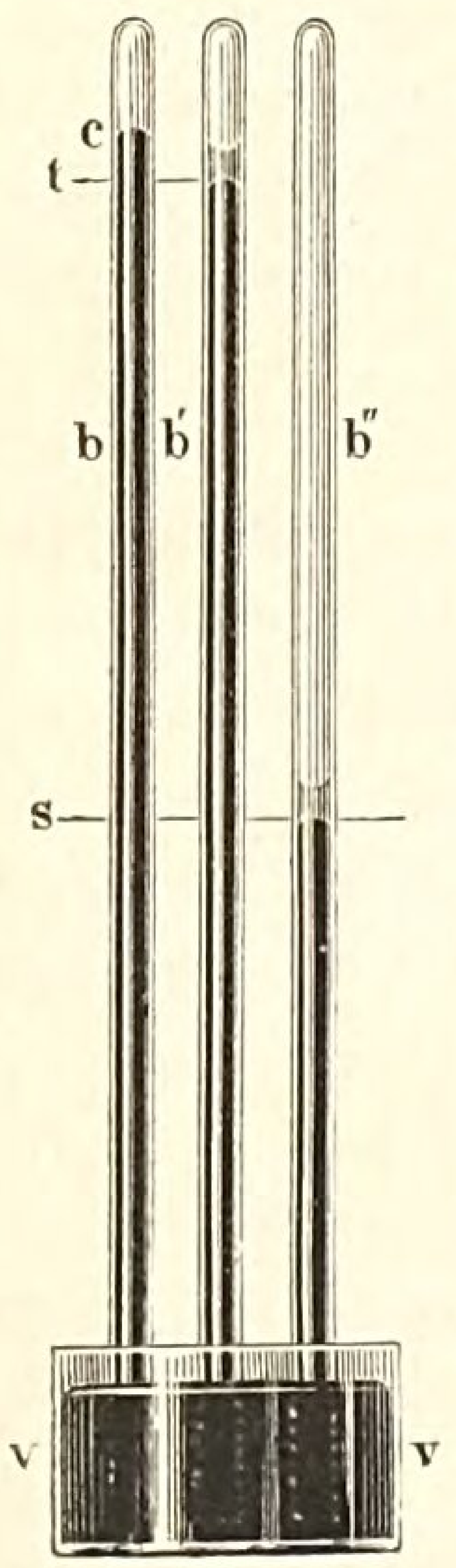
Man war lange Zeit der irrigen Meinung, dass die Dämpfe für sich selbst nicht bestehen könnten; man glaubte, sie seien ganz in derselben Weise in der Luft aufgelöst, wie die Salze im Wasser; um eine Flüssigkeit gasförmig zu machen, bedürfe es ebenso eines Auflösungsmittels, der Luft, wie ein Lösungsmittel, etwa Wasser, nöthig sei, um die festen Salze flüssig zu machen. Um die Unrichtigkeit dieser Meinung darzuthun und zugleich die wahren Gesetze der Dampfbildung zu studiren, muss man dafür sorgen, dass die Dampfbildung im luftleeren Raume vor sich geht. Dazu eignet sich nun die Torricelli'sche Leere ganz vorzüglich, nicht allein, weil man es mit einem vollkommen luftleeren Raume zu thun hat, sondern auch, weil die Depression der beweglichen Quecksilbersäule ein Mittel bietet, die Expansivkraft der Dämpfe zu messen.

Nehmen wir an, man habe in einem weiteren, mit Quecksilber gefüllten Gefässe (Fig. 108, a. f. S.) drei Torricelli'sche Röhren neben einander gestellt, so wird in allen das Quecksilber gleich hoch stehen; wenn man aber mit Hülfe einer gekrümmten Pipette etwas Aether in die Röhre b'' bringt, so steigt er alsbald bis zur Torricelli'schen Leere in die Höhe, und augenblicklich sinkt auch der Gipfel der Quecksilbersäule bis s, also ungefähr bis auf die Hälfte der Barometerhöhe. Dem Gewichte der kleinen Aetherschicht, welche jetzt auf dem Queck-

[1]) Noch genauere Verfahrungsweisen hat E. H. Loomis (Wiedem. Ann. 51, S. 500, 1894) angegeben.

silber schwimmt, kann man diese Depression nicht zuschreiben; hat man, wie es nöthig ist, wenn der Versuch entscheidend sein soll, Aether genommen, welcher durch Kochen vollständig von Luft befreit worden ist, so kann man jene Depression auch nicht der aus dem Aether sich entbindenden Luft zuschreiben. Aus dem Aether müssen sich also Dämpfe entwickelt haben, welche, wie die Gase, eine Spannung haben; denn diese Aetherdämpfe wirken ähnlich, als ob man eine Portion Luft in die leere Kammer hätte aufsteigen lassen.

Fig. 108.



$\frac{1}{14}$

Die Grösse der Depression giebt zugleich ein Maass für die Spannkraft der Aetherdämpfe. Nehmen wir an, die durch die Aetherdämpfe deprimirte Quecksilberkuppe s stehe um 390 mm tiefer, als die Kuppe c des anderen Barometers, über welcher sich noch ein vollkommenes Vacuum befindet, so ist klar, dass die Aetherdämpfe auf die Kuppe s gerade so stark drücken, als eine Quecksilbersäule von 390 mm Höhe. Die Depression von 390 mm ist also wirklich das Maass für die Spannkraft des Aetherdampfes.

Hätte man in das mittlere Barometerrohr b' anstatt Aether eine weniger leicht verdampfende Flüssigkeit, etwa Wasser, gebracht, so würde eine weit geringere Depression erfolgt sein als beim Aether, denn bei einer mittleren Lufttemperatur beträgt die Depression nur ungefähr 15 mm; es folgt daraus, dass unter diesen Umständen der Wasserdampf nur eine Spannkraft hat, welche einer Quecksilbersäule von 15 mm das Gleichgewicht hält.

43 **Unterschied zwischen Dampf und Gas.** Unter den bekannten Gasen war es schon seit längerer Zeit gelungen, solche zu finden, welche durch starken Druck bei niederen Temperaturen in flüssigen Zustand übergingen, z. B. Kohlensäuregas, Stickoxydulgas, Ammoniakgas, schweflige Säure u. a. m. Man war demnach berechtigt, diesen Gasen auch den Namen Dampf zu geben, da sie durch Verdampfung einer Flüssigkeit erhalten werden konnten. Der Analogie gemäss musste man ferner vermuthen, dass die übrigen Gase, mit welchen die Condensation zur Flüssigkeit nicht gelingen wollte und die man deshalb die „permanenten“ nannte, doch auch noch condensirbar sein würden, falls man über genügend grosse Drucke und genügend niedrige Temperaturen verfügen könnte. Diese permanenten Gase waren Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd, wozu als Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff noch die gewöhnliche Luft zu reihen war.

Am Schlusse des Jahres 1877 gelang es nun wirklich gleichzeitig zwei Physikern, L. Cailletet in Paris und R. Pictet in Genf, zuerst das Stickoxyd, dann das Kohlenoxyd, den Sauerstoff, den Stickstoff und die Luft zu condensiren. Nur der Wasserstoff widerstand bis jetzt den Versuchen, ihn in tropfbar flüssigen Zustand überzuführen. Die Einzelheiten dieser epochemachenden Experimente werden wir später kennen lernen. Durch dieselben wurde der wesentliche Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen verwischt. Für jedes Gas (wahrscheinlich auch für Wasserstoff) giebt es nämlich eine Temperaturgrenze, unterhalb welcher es durch starken Druck verflüssigt werden kann, also kann auch jedes Gas als Dampf einer solchen Flüssigkeit angesehen werden. Wenn man trotzdem noch die beiden Bezeichnungen auseinanderhalten will, so ist dies nach folgenden Gesichtspunkten möglich. Einmal könnte man in herkömmlicher Weise die elastisch flüssigen Körper in schwer condensirbare und leicht condensirbare eintheilen und die ersteren als Gase, letztere als Dämpfe bezeichnen. Eine bestimmte Grenze würde der Normalzustand bilden können. Alle elastischen Flüssigkeiten also, welche bei 0^0 und 760 mm Druck noch nicht condensirt werden, würden dann als Gase zu bezeichnen sein, dagegen alle jene, welche im Normalzustande nicht mehr elastisch flüssig zu erhalten sind, als Dämpfe gelten. Oder man behält den Namen Dampf für den gesättigten Dampf und man nennt die überhitzten Dämpfe Gase.

Ein noch zweckmässigerer Vorschlag zur Unterscheidung von Gas und Dampf gründet sich auf die Entdeckung der „kritischen Temperatur“ von Andrews, worüber wir später eingehende Mittheilung machen wollen. Inzwischen werden wir die bisher gebräuchliche Bezeichnung beibehalten.

Um den Unterschied zwischen Gasen und Dämpfen durch den Versuch nachzuweisen, bedient man sich am zweckmässigsten des schon im ersten Bande beschriebenen Apparates, Fig. 109 (a. f. S.); nur bringt man nicht Luft in die Barometerröhre, sondern etwas Aether. Man füllt zu diesem Zwecke die Torricelli'sche Röhre sehr sorgfältig mit Quecksilber, so dass alle Luft möglichst entfernt ist, was man am vollständigsten durch Auskochen erreicht. Ist die Röhre so bis auf 1 oder 2 cm mit Quecksilber gefüllt, so giesst man diesen Raum noch voll Aether, welcher durch vorheriges Auskochen luftfrei gemacht sein muss, kehrt die Röhre um und taucht sie in das Quecksilbergefäss *ba*. Der Aether steigt in die Höhe, ein Theil bleibt flüssig, ein anderer verdampft im leeren Raume und bewirkt die Depression der Quecksilbersäule, wie dies durch Fig. 110 *A* angedeutet ist. Die Säule *ns* habe z. B. nur noch eine Höhe von 400 mm, während sie 760 mm hoch sein würde, wenn oben ein Vacuum wäre; es ist demnach die Spannkraft des Aetherdampfes gleich 360 mm. Wenn man nun die Torricelli'sche Röhre, ohne durch die Berührung mit der Hand den Dampf zu erwär-

men, tiefer in das mit Quecksilber gefüllte Gefäss hinabdrückt, um dadurch den mit Aetherdampf gefüllten Raum zu verkleinern, wie dies

Fig. 109.

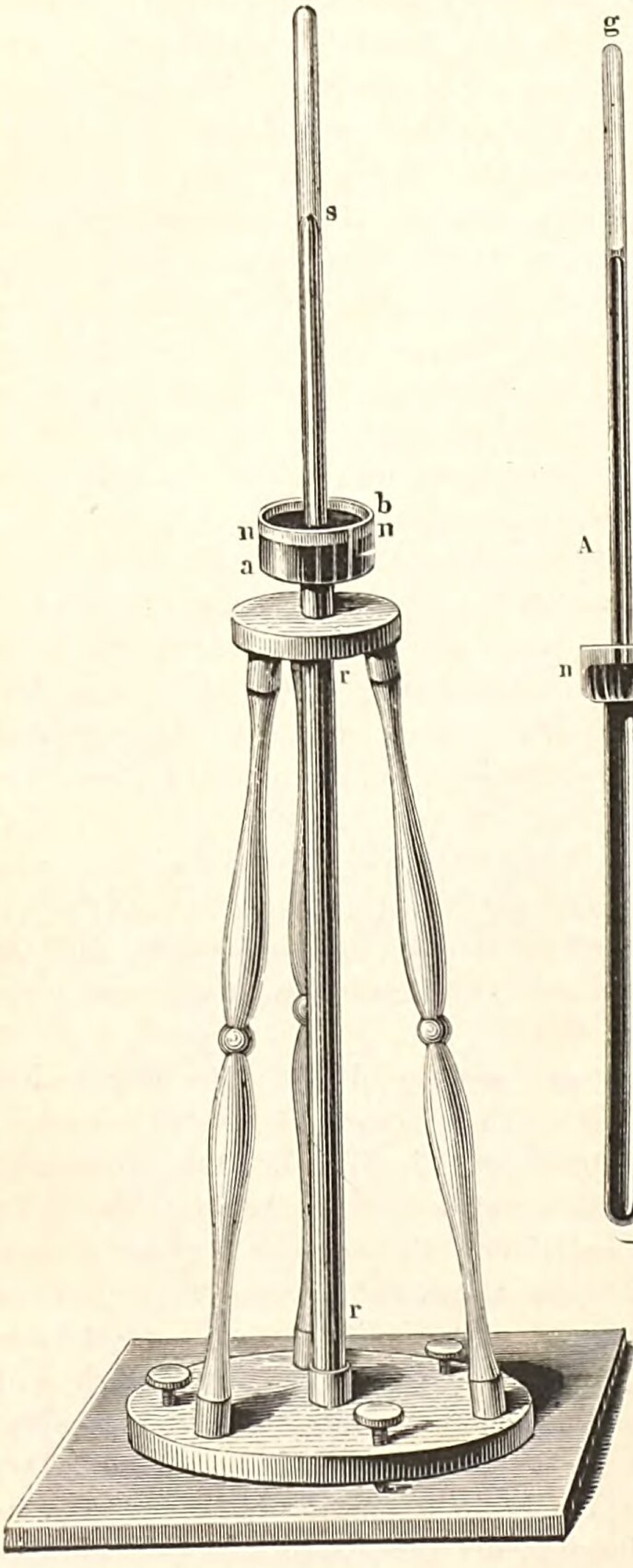
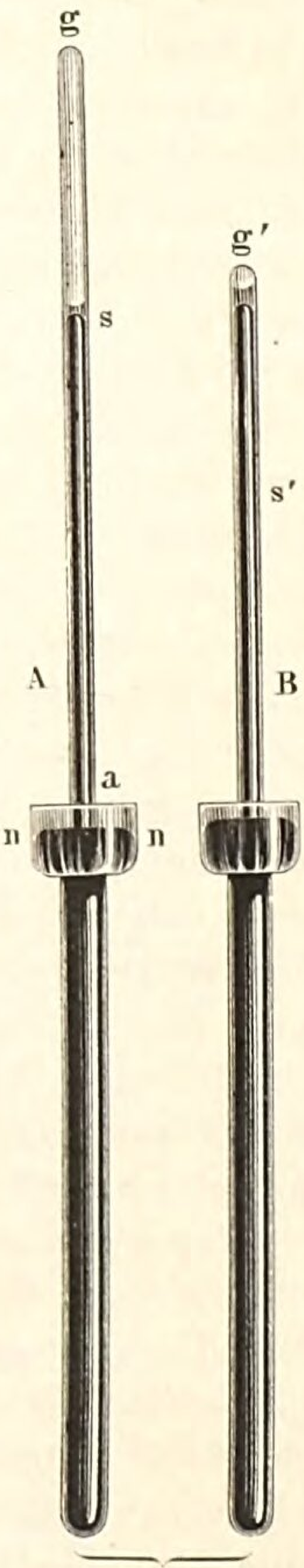
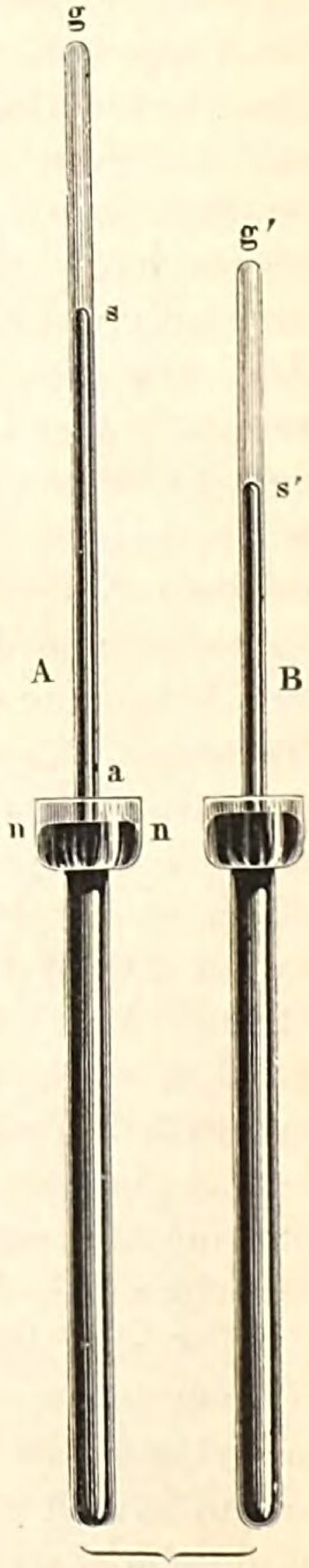


Fig. 110.



Luft

Fig. 111.



Dampf

durch Fig. 110 *B* angedeutet ist, so beobachtet man, dass die Höhe der Quecksilbersäule *ns*, dass also auch die Spannkraft des Aetherdampfes ganz unverändert bleibt, während eine Depression der Quecksilbersäule erfolgt sein würde, wie in Fig. 111 angedeutet ist, wenn sich Luft über dem Quecksilber im Barometerrohre befunden hätte. Der Aetherdampf verhält sich also anders als die Luft; das Volum des Aetherdampfes wird vermindert, ohne dass seine Elasti-

cität zunimmt. Je mehr man aber niederdrückt, desto mehr nimmt die Menge des flüssigen Aethers zu, die Verkleinerung des mit Aetherdämpfen erfüllten Raumes bewirkt also, dass sich ein Theil der Dämpfe wieder zu flüssigem Aether condensirt, während die übrigen Dämpfe ihre Spannkraft nicht ändern. Wenn man also den mit Aetherdampf gefüllten Raum *sg* auf $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ etc. comprimirt, so wird auch $^1/_2$, $^2/_3$, $^3/_4$ etc. des Dampfes condensirt. Fährt man fort, das Rohr niederzudrücken, so müsste man bald zu einem Punkte gelangen, wo aller Dampf verdichtet ist, so dass sich nur noch flüssiger Aether über der Quecksilbersäule befindet, wenn nicht der Aether immer etwas absorbirte Luft enthielte, welche sehr schwer vollständig zu entfernen ist und welche den eben besprochenen Versuch immer etwas ungenau macht.

Hebt man die Röhre wieder, so behält die Quecksilbersäule immer noch dieselbe Höhe *ns*, Fig. 109, während die flüssige Aetherschicht fortwährend abnimmt, was beweist, dass sich sogleich wieder Dampf bildet, um den vergrösserten Raum auszufüllen und in demselben das Maximum der Spannkraft zu erreichen.

In einem gegebenen Raume kann sich also nur eine begrenzte (von der Temperatur abhängige) Menge Dampf bilden. Bringt man in einen gegebenen leeren Raum so viel von irgend einer Flüssigkeit, dass nur ein Theil derselben verdampfen kann, so erreichen die gebildeten Dämpfe alsbald das (der Temperatur des Raumes entsprechende) Maximum der Spannkraft. Solche Dämpfe, welche das Maximum der Spannkraft erreicht haben, nennt man gesättigte Dämpfe.

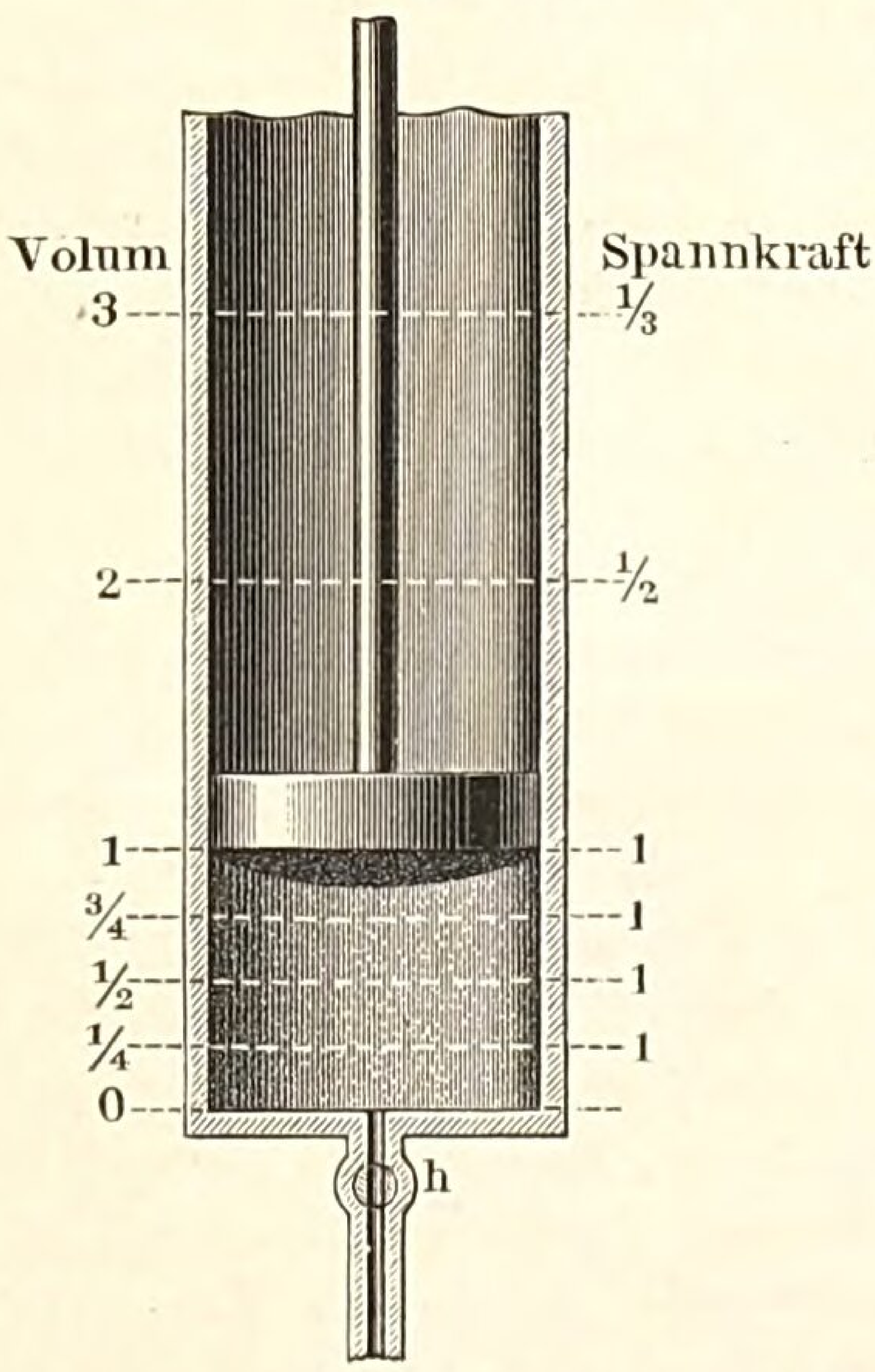
Wenn ein mit gesättigtem Dampfe gefüllter Raum durch Absperrung an der Berührung mit der Flüssigkeit gehindert und alsdann vergrössert wird, so füllen die Dämpfe auch den vergrösserten Raum vollständig aus; der Dampf ist aber jetzt nicht mehr gesättigt, er könnte noch mehr Dampf aus der Flüssigkeit aufnehmen, er hat nicht mehr das Maximum der Spannkraft und verhält sich einer Compression gegenüber nahe nach dem Gesetze von Mariotte, bis durch die Compression der Sättigungspunkt wieder erreicht ist.

Wir wollen diesen wichtigen Sachverhalt an einem concreten Falle näher auseinandersetzen.

Der hohle Cylinder, Fig. 112 (a. f. S.), von 1 qdm Querschnitt sei durch ein Rohr mit einem Dampfkessel in Verbindung, dessen Wasser auf 100⁰ erwärmt ist, während der Cylinder selbst sich in einer gleichfalls auf 100⁰ erwärmten Umgebung befinde. Wird nun ein Kolben, welcher ursprünglich auf dem Boden des Cylinders aufsass, 1 dm hoch in die Höhe gezogen, so wird der unter dem Kolben frei gewordene Raum von 1 cbdm Inhalt sich nun mit (gesättigtem) Wasserdampf von 100⁰ und 1 Atmosphäre Spannkraft füllen, und zwar beträgt das Gewicht des in den Cylinder übergetretenen Wasserdampfes gerade 0,6 g.

Wird nun durch die Schliessung des Hahnes *h* die Communication des Cylinders mit dem Dampfkessel abgesperrt und der Kolben noch weiter in die Höhe gezogen, so werden die 0,6 g Wasserdampf auch den vergrösserten Raum vollständig ausfüllen, aber nun ist der Wasserdampf nicht mehr gesättigt, er ist ungesättigter oder überhitzter Wasserdampf geworden. Hätte man z. B. den Kolben bis zu einer Höhe von 2 dm über den Boden aufgezogen, so würden die 0,6 g Wasserdampf sich in dem Raume von 2 cbdm verbreiten, jedes Cubikdecimeter würde also nur 0,3 g Wassergas enthalten, dessen Spannkraft nur noch $^1/_2$ Atmosphäre ist, dabei ist stets vorausgesetzt, dass die Temperatur auf 100° erhalten werde.

Fig. 112.



In der Figur sind seitwärts die zusammengehörigen Werthe des Volums und der Spannkraft des Dampfes angeschrieben.

Wird der Kolben wieder niedergedrückt, so befolgt nun der überhitzte Dampf das Mariotte'sche Gesetz, er wird dichter, während seine Spannkraft zunimmt, bis der Kolben wieder die zuerst besprochene Stellung einnimmt und das Volum des Cylinders unter ihm auf 1 cbdm reducirt ist. Jetzt ist der Dampf wieder gesättigter Dampf geworden und durch ferneres Niederdrücken des Kolbens kann seine Spannkraft nicht weiter vermehrt werden. Wird z. B. der Kolben so weit niedergedrückt, dass er sich noch $^1/_2$ dm über dem Boden befindet, so werden in dem auf $^1/_2$ cbdm verkleinerten Raume nur noch 0,3 g Wasserdampf von 1 Atmosphäre Spannkraft enthalten sein, während die übrigen 0,3 g Wasserdampf wieder zu flüssigem Wasser condensirt wurden. Während also das Dampfvolum fortwährend bis zu Null abnimmt, bleibt die Spannkraft constant auf ihrem Maximalwerthe 1, über den sie nicht hinauszubringen ist.

Wir haben oben angenommen, dass die Temperatur des Wassers im Kessel 100° betrage und dass auch der Cylinder und seine Umgebung auf 100° erwärmt sei. Für eine höhere Temperatur würde jedes Cubikdecimeter mehr, für eine niedrigere würde es weniger als 0,6 g Wasserdampf aufnehmen können, für jede Temperatur giebt es aber eine Grenze, über welche hinaus die Spannkraft und Dichtigkeit des Dampfes nicht wachsen kann.

Würde man den ungesättigten Dampf, welcher bei 100° den Raum

bis zum Volum 2 bei einer Spannkraft von $^1/_2$ Atmosphäre ausfüllte, abkühlen, so würde er bei einer gewissen Temperatur (81,6°) gerade eben gesättigt sein, denn jede weitere Abkühlung, sowie jeder Versuch, ihn zu comprimiren, würde zur theilweisen Condensation führen. Aus diesem gesättigten Zustande könnten wir ihn durch Wiedererhitzen in den ungesättigten Zustand zurückführen. Er ist dann über den Sättigungspunkt erhitzt und heisst darum auch ein „überhitzter“ Dampf. Ungesättigter Dampf und überhitzter Dampf bedeuten also ein und denselben Zustand und diese Ausdrücke unterscheiden sich nur dadurch, dass sie die verschiedenen Ursachen andeuten, durch welche dieser Zustand aus dem Zustande des gesättigten Dampfes hervorgegangen sein kann.

Wir werden also von einem ungesättigten Dampfe sprechen, wenn wir uns vorstellen, dass derselbe aus einem gesättigten Dampfe derselben Temperatur durch Ausdehnung hervorgegangen ist; wir werden ihn dagegen überhitzt nennen, wenn wir uns vorstellen, dass er durch Erhitzen eines gesättigten Dampfes niedrigerer Temperatur entstanden ist.

Uebersicht der Methoden zur Bestimmung der Spannkraft gesättigter Dämpfe; statische Methode. 44 Es giebt drei verschiedene Methoden, um die Spannkraft gesättigter Dämpfe zu messen: die statische, die dynamische und die isothermische Methode.

Die statische Methode beruht darauf, dass man die Höhe einer Quecksilbersäule bestimmt, welche der Spannkraft bei verschiedenen Temperaturen das Gleichgewicht hält; die später zu beschreibende dynamische Methode beruht darauf, dass man die Temperatur ermittelt, bei welcher die Spannkraft einen bestimmten Druck eben zu überwinden vermag, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit siedet, daher auch der Name Siedepunktsmethode. Bei der zuletzt zu beschreibenden isothermischen Methode hält man die Temperatur constant und ändert den Druck nach aufwärts oder abwärts, bis man jenen Werth des Druckes gefunden hat, bei welchem die Isotherme aus der Form eines Hyperbelbogens in jene einer horizontalen Geraden übergeht.

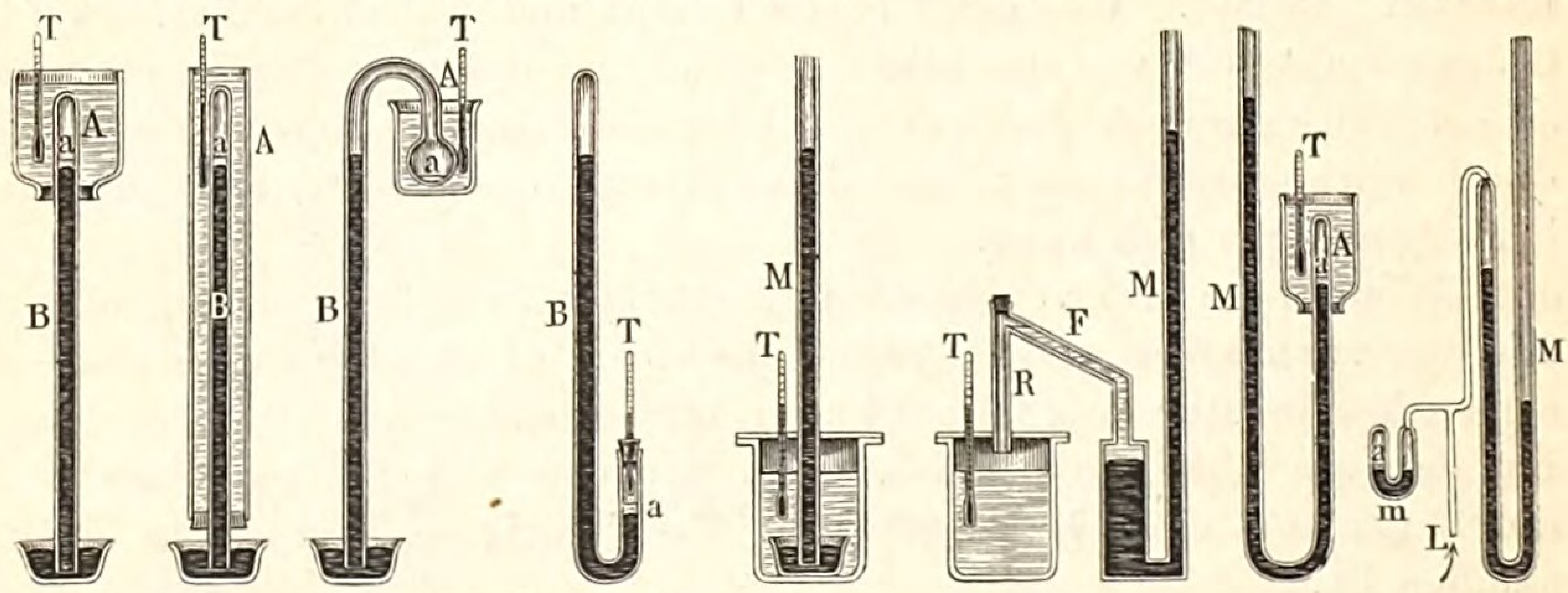
Die statische Methode erfordert meistens verschiedene Versuchsanordnungen, je nachdem die zu messende Spannkraft kleiner oder grösser als der Atmosphärendruck ist und je nachdem die anzuwendenden Temperaturen hohe oder niedrige sind. Die Figuren 113 bis 120 (a. f. S.) geben eine Uebersicht der Versuchsanordnungen, doch sind dieselben nur als Schemata, nicht als getreue Abbildungen zu betrachten.

Fig. 113 stimmt mit dem S. 188 beschriebenen Verfahren beim Fundamentalversuche wesentlich überein. Es ist ein Barometer B, in dessen Torricelli'schen Raum a eine kleine Menge der Flüssigkeit

gebracht wurde. Handelt es sich nur um Bestimmungen bei der Umgebungstemperatur, so ist weiter nichts nöthig, als ein in der Nähe aufgehängtes Thermometer und ein Normalbarometer. Für andere Temperaturen benöthigt man ein Bad *A*, das den Dampfraum umhüllt.

Fig. 114 unterscheidet sich nur dadurch, dass das Bad die ganze Barometerröhre bis ans untere Ende umhüllt, bei Fig. 115 dagegen ist

Fig. 113. Fig. 114. Fig. 115. Fig. 116. Fig. 117. Fig. 118. Fig. 119. Fig. 120.



Watt Southern (Kämtz) Régnault — Dalton 1805 — Gay-Lussac — G. Schmidt — Ziegler 1759 Watt 1814 Betancourt 1792 — Arago u. Dulong 1830 — Ure 1818 — Magnus 1847

die Torricelli'sche Röhre umgebogen und in eine Kugel endigend, welche in das Bad taucht, eine Anordnung, welche nur für Temperaturen unter der Umgebungstemperatur anzuwenden ist. Diese drei Anordnungen haben das Gemeinsame, dass der Spannkraft der Dämpfe durch die Differenz zwischen Luftdruck und Quecksilberdruck das Gleichgewicht gehalten wird.

Wesentlich davon verschieden ist die Anordnung Fig. 116. Der kürzere Schenkel des Barometers ist verschlossen und luftleer, enthält aber eine kleine Menge der Flüssigkeit und ein Thermometer. Hier ist der Luftdruck ganz ausser Mitwirkung und ein eigentliches Barometer daneben unnöthig; der Spannkraft wird direct durch eine Quecksilbersäule das Gleichgewicht gehalten, deren Höhe die zu messende Grösse ist.

Nun kommt eine Gruppe von Apparaten, Fig. 117 bis 120, an die Reihe, welche als gemeinschaftlichen Bestandtheil ein Manometer enthalten. Fig. 117 stellt einen Dampfkessel dar, durch dessen Deckel eine beiderseits offene Glasröhre gesteckt ist, welche unten in ein Gefäss mit Quecksilber taucht.

Nach demselben Princip ist Fig. 118 construirt, nur dass — nicht zum Vortheil der Methode — die Uebertragung des Druckes durch die Röhre *R* und die mit Flüssigkeit gefüllte Röhre *F* stattfindet, deren niedrigere Temperatur Fehler veranlasst. Bei diesen beiden Anordnungen hält die Spannkraft der Summe von Quecksilberdruck und Luftdruck das Gleichgewicht. Sie eignen sich daher nur für Span-

nungen über dem Atmosphärendruck. Bei den zwei letzten Anordnungen, Fig. 119 und 120, ist das Manometer zweischenklig, was den Vortheil bietet, dass Spannungen sowohl unter als über Atmosphärendruck gemessen werden können. Fig. 119 ist von selbst verständlich; der Apparat Fig. 120 besteht zunächst aus einem kleinen doppelschenkligen Manometer *m*, das einerseits geschlossen, andererseits mit dem offenen Manometer *M* in Verbindung ist. In die Verbindungsröhre mündet eine Seitenleitung *L*, welche gestattet, Luft auszupumpen. Hierdurch wird ein der Spannkraft von *a* nahe gleicher Gegendruck erzielt, dieselbe wird also durch die Quecksilbersäulen der beiden Manometer und des Barometers gemessen.

Alle diese Methoden wurden für den Wasserdampf in Anwendung gebracht. Die ältesten Versuche, wie z. B. die von Ziegler 1759 beschriebenen, geschahen mittelst eines der Fig. 117 ähnlichen Apparates. Auch Betancourt (1792) und Watt (1814) verfuhren auf diese Weise. Der Letztere wandte aber auch zuerst den Apparat Fig. 113 an. Sowohl seine Versuche als jene Southern's gaben aber keine genauen Resultate, wohl deshalb, weil nicht immer der ganze Dampfraum die gemessene Temperatur besass. J. Schmidt erfand die Methode mittelst des Apparates Fig. 116, erhielt aber trotz des im Wesentlichen einwurfsfreien Verfahrens ebenfalls keine genauen Resultate. Man kann zu Vorlesungsversuchen dieses Verfahren auch dahin modificiren, dass man statt mittelst des Korkes die Röhre zu verschliessen, diese in eine Spitze auszieht und nachdem das eingeführte Wasser zum Sieden erhitzt war und dadurch alle Luft ausgetrieben wurde, die Spitze zuschmilzt. Man senkt dann den Apparat mit dem kürzeren Schenkel in ein Bad, dessen Temperatur man bestimmt, und misst die Quecksilberhöhe.

Dalton vermied bei seinen 1805 angestellten Versuchen die Fehler Watt's und Southern's, indem er das Bad, wie in Fig. 114, über das ganze Barometerrohr reichen liess. Um recht genaue Resultate zu erhalten, versenkt man am besten auch das Barometer mit in dasselbe Bad, Fig. 121 (a. f. S.), so zwar, dass das untere Niveau für beide Quecksilbersäulen gemeinsam ist. Die Differenz der Quecksilbersäulen, reducirt auf 0^0, giebt die Spannkraft.

Dalton's Messungen waren aber auch nicht genau genug, da es schwierig ist, die Temperatur des Bades längs einer ganzen Barometerröhre gleich und constant zu erhalten.

Ure benutzte 1818 zuerst das Verfahren nach Fig. 119 und konnte so bis 140^0 die Spannkräfte messen. Da bei diesem Verfahren das Dampfvolum klein bleibt, ist es auch leicht, dessen Temperatur zu reguliren. Fig. 122 (a. f. S) zeigt einen ähnlichen Apparat ohne Thermometer.

Um die Röhre vor dem Zerbrechen zu schützen und zugleich die Höhe der gehobenen Quecksilbersäule messen zu können, ist der Apparat Fig. 122 auf einem getheilten Brette zu befestigen. Wenn die offene

Röhre lang genug ist, kann man mit dieser Vorrichtung die Tension der Wasserdämpfe bis zu 3 bis 4 Atmosphären messen.

Statt eines sehr langen Rohres kann man auch ein kürzeres anwenden, welches mit Luft gefüllt und oben verschlosen ist, Fig. 123.

Fig. 121.

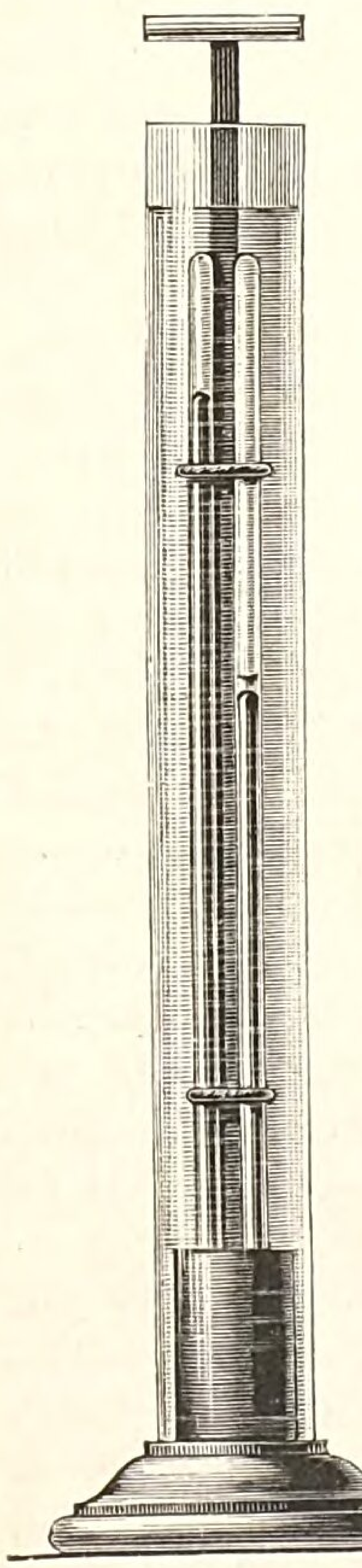


Fig. 122.

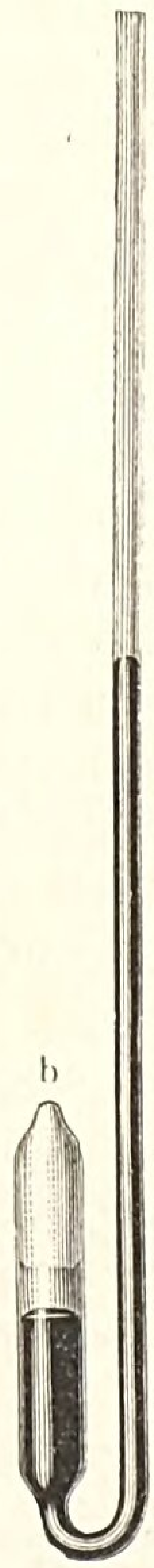
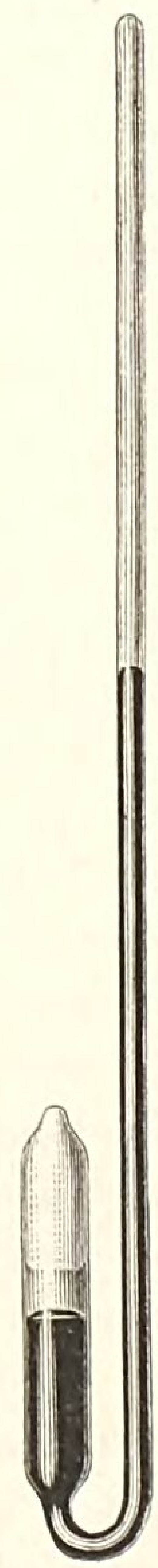


Fig. 123.



Dieser Apparat wird in folgender Weise hergestellt. Das Gefäss sowohl als auch das etwas über 1 m lange Rohr sind oben ursprünglich in feine Spitzen ausgezogen, durch welche ihr Inneres mit der äusseren Luft communicirt. Wird Quecksilber eingegossen, so stellt es sich gleich hoch im Gefässe und im Rohre. Auf das Quecksilber im Gefässe wird nun Wasser eingefüllt und dieses so lange im Kochen erhalten, bis man überzeugt sein kann, dass alle Luft aus dem Gefässe ausgetrieben ist. Ist dies erreicht, so werden gleichzeitig die Spitzen des Gefässes und des Rohres zugeschmolzen, so dass sich über dem Quecksilber im Gefässe nur Wasserdämpfe, über dem Quecksilber im Rohre aber Luft von der Dichtigkeit der Atmosphäre befindet.

Wird nun das Gefäss über 100^0 erwärmt, so werden die gebildeten Wasserdämpfe das Quecksilber im Rohre in die Höhe treiben, wodurch die Luft in demselben comprimirt ist. Die Spannkraft der Dämpfe ist dann gleich dem Drucke, welchen die comprimirte Luft im Rohre auf den Gipfel der gehobenen Quecksilbersäule ausübt, mehr dem Drucke der Quecksilbersäule im Rohre.

Es stehe z. B. für einen bestimmten Temperaturgrad des Gefässes der Gipfel der Quecksilbersäule im Rohre um 63 cm über dem Niveau des Quecksilbers im Gefässe und es sei dadurch die Luft im Rohre auf $^1/_3$ ihres ursprünglichen Volums comprimirt, so ist die Spannkraft der Dämpfe im Gefässe $3 . 76 + 63 = 228 + 63 = 291$ cm, wenn der Barometerstand für den Moment, in welchem die Spitze des Rohres zugeschmolzen wurde, gerade 76 cm betrug.

Kämtz erhielt innerhalb des Intervalles — 19° bis + 26° Spannkraftsbestimmungen, indem er Jahre lang ein trockenes und ein über dem Quecksilber Wasser enthaltendes Barometer verglich. Gay-Lussac bediente sich des Apparates Fig. 115, um bei Temperaturen unter 0° die Spannkräfte zu erhalten. *A* enthielt eine Kältemischung, neben *B* war noch ein gewöhnliches Barometer in dieselbe Schale getaucht, so dass der auf 0 reducirte Höhenunterschied der beiden oberen Niveaus direct die Grösse der Spannkraft gab. Dass dabei nicht der ganze Dampfraum die tiefe Temperatur hatte, konnte keinen Fehler herbeiführen, da, wie wir später zeigen werden, unter diesen Umständen die Spannkraft in ungleich erwärmtem Raume stets so gross ist, wie es der niedrigsten Temperatur des Raumes entspricht.

Eben deshalb wäre diese Methode aber ganz unbrauchbar für Temperaturen über jener der Umgebung.

Zur statischen Methode müssen wir auch noch die allerdings sehr ungenauen Messungen von Arzberger (1819) und von Christian rechnen, welche die Belastung eines Ventils ermittelten, welches der Dampf bei bestimmten Temperaturen zu heben vermochte.

Im Jahre 1830 vollendeten Arago und Dulong ihre grosse, im Auftrage der französischen Akademie unternommene Untersuchung über die Spannkraft des Wasserdampfes bei höheren Temperaturen, bei welcher Gelegenheit sie auch das Mariotte'sche Gesetz bis zu 27 Atmosphären Druck prüften [1]).

Der Apparat, dessen sie sich bedienten, ist im Wesentlichen in Fig. 124 (a. f. S.) abgebildet. Der Dampf wurde in einem starken Dampfkessel von Eisenblech erzeugt, welcher ungefähr ein Volum von 80 Litern hatte.

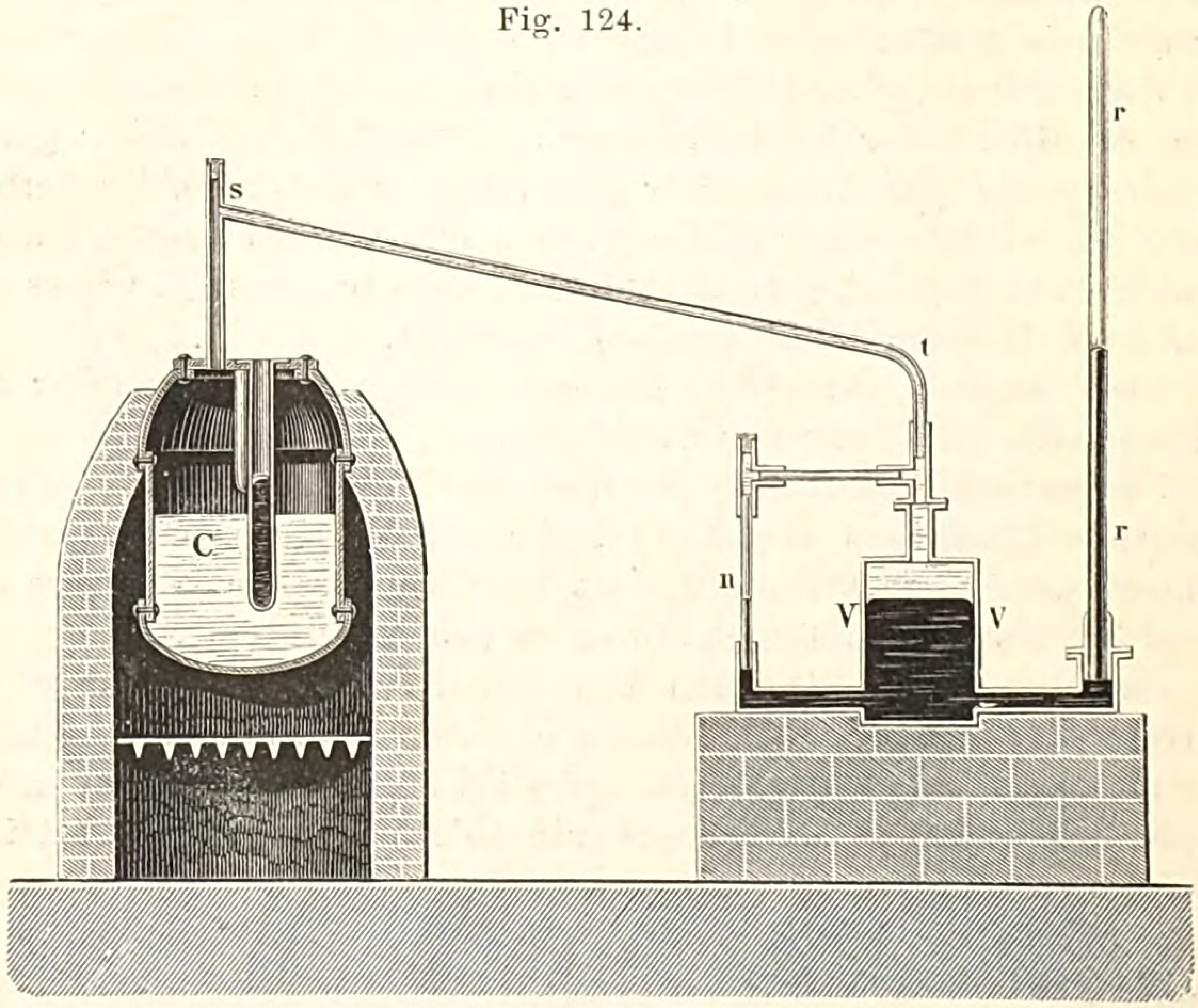
Hätte man die Thermometer, welche zur Messung der Temperaturen dienen sollten, unmittelbar in den Dampfkessel gebracht, so wäre zu befürchten gewesen, dass der Druck der Dämpfe das Gefäss der Thermometer comprimirt hätte, und dass in Folge dessen das Quecksilber in den Thermometerröhren höher gestiegen wäre, als es der Temperaturerhöhung entspricht. Um dies zu vermeiden, waren zwei eiserne Röhren in den Deckel eingelassen, welche, oben offen und unten verschlossen, mit Quecksilber gefüllt waren. Die eine dieser Röhren ragte bis in das Wasser des Kessels herab, die andere nicht ganz bis auf den Wasserspiegel, so dass das Quecksilber in dem einen Rohre die Temperatur des Wassers, im anderen die des Dampfes hatte. In jedes Rohr war nun ein Thermometer eingesenkt.

Um die Spannkraft der Dämpfe zu messen, wurde dieselbe Manometerröhre angewandt, welche zuvor gedient hatte, um das Mariotte'sche Gesetz bis auf 27 Atmosphären zu prüfen. Diese Röhre *r*, welche von einer weiteren, in unserer Zeichnung weggelassenen Glasröhre um-

[1]) Pogg. Ann., Bd. XVIII.

geben ist, um durch einen beständigen Wasserstrom die Temperatur in r unverändert erhalten zu können, steht unten mit dem Quecksilbergefässe V in Verbindung. Der Raum über dem Quecksilber in V, sowie auch das ganze Rohr ts ist mit Wasser gefüllt. Der Dampf im

Fig. 124.



Kessel drückt nun gegen das obere Ende der Wassersäule in st, und durch diesen Druck wird das Quecksilber in das Rohr r getrieben, dessen Luftinhalt also um so stärker comprimirt wird, je mehr die Spannkraft der Dämpfe im Kessel wächst.

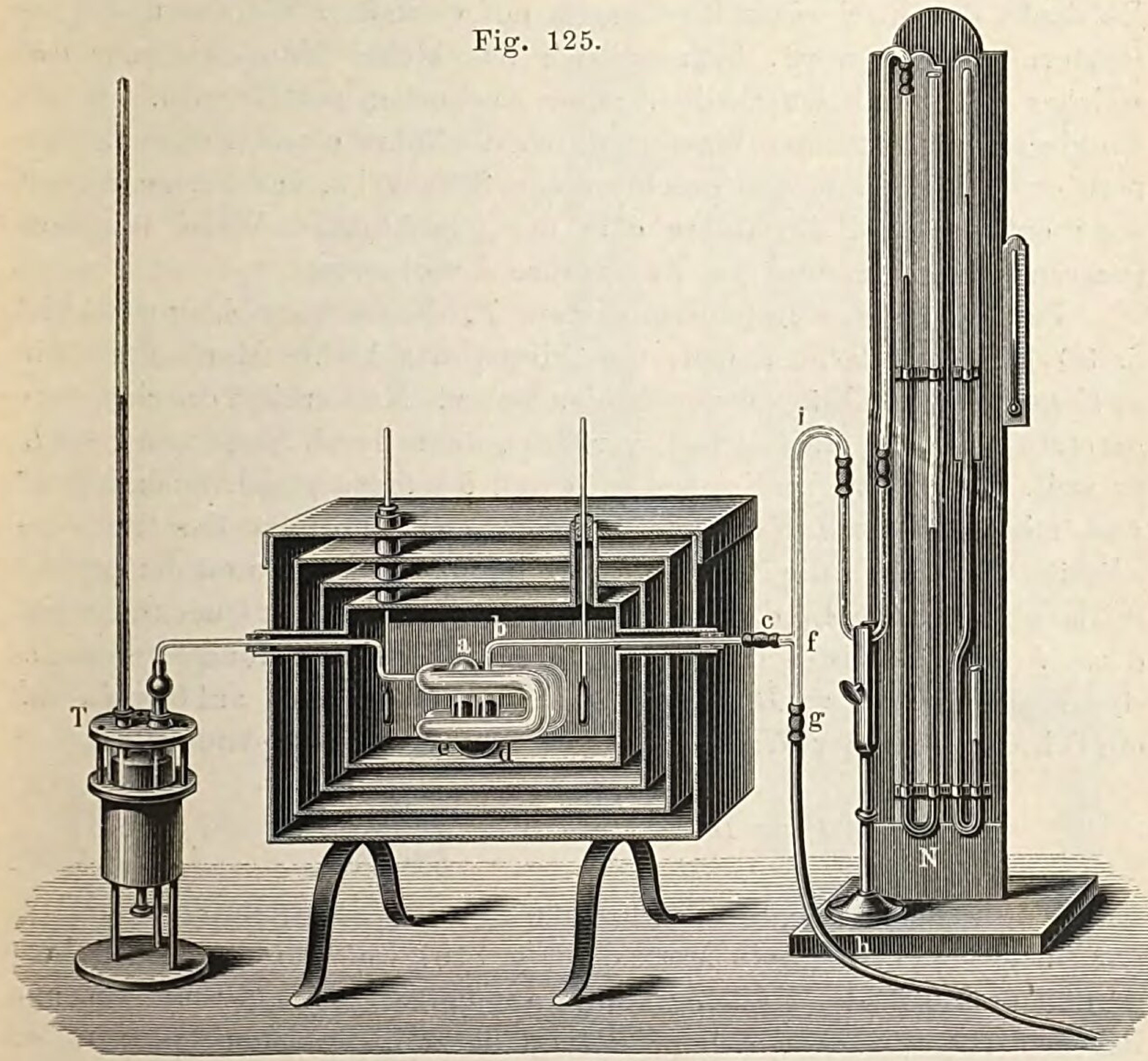
Das Glasrohr n steht mit dem oberen und mit dem unteren Theile von V in Verbindung, so dass man am Rohre n die Höhe des Quecksilberspiegels in V ersehen und also auch ermitteln kann, wie hoch der Gipfel der Quecksilbersäule in r über dem Quecksilberspiegel in V steht.

Damit das Wasser in dem oberen Theile der Röhre st nicht erwärmt werden kann, wird diese durch einen beständig fliessenden Wasserstrom auf constanter Temperatur erhalten.

Die Beobachtungen mit diesem Apparate wurden in folgender Weise angestellt. Nachdem in den Kessel eine solche Menge Wasser gegossen war, dass der Behälter des kleineren Thermometers sich eben über dem Wasserspiegel befand, wurde das Wasser 15 bis 20 Minuten lang im Kochen erhalten, während das Sicherheitsventil offen blieb, um alle atmosphärische Luft auszutreiben. Auf den Rost des Ofens wurde dann eine grössere oder kleinere Menge Brennmaterial aufgelegt,

je nachdem man eine höhere oder weniger hohe Temperatur zu erhalten beabsichtigte, und nun alle Oeffnungen des Kessels geschlossen. Die beiden Thermometer und die Quecksilbersäule im Manometer begannen nun rasch zu steigen, bald aber wurde das Steigen langsamer und

Fig. 125.



erreichte ein Maximum. In dem Moment des Maximums wurde der Stand der Thermometer von einem Beobachter, der Stand des Manometers aber von einem anderen notirt. Auf diese Weise wurden 30 Beobachtungen gemacht; die niedrigste Temperatur war 123,7^0 und die entsprechende beobachtete Spannkraft des Dampfes war 2,14 Atmosphären, die höchste Temperatur war 223,15^0 und die entsprechende Spannkraft 23,994 Atmosphären.

Arago's und Dulong's Messungen litten aber auch an mehreren Fehlerquellen, und da eine bald darauf ausgeführte ähnliche Arbeit einer amerikanischen Commission sehr abweichende Resultate gegeben hatte, so unternahm Régnault eine neue sehr sorgfältige Untersuchung[1]), während gleichzeitig auch Magnus in Berlin Messungen

[1]) Eine vollständige Zusammenstellung sämmtlicher Arbeiten Régnault's über den Wasserdampf sammt den Untersuchungen findet sich in den Memoires de l'Académie des sciences de l'Institut de France, t. XXI, 1847.

ausführte[1]). Beide kamen zu sehr nahe übereinstimmenden Resultaten.

Magnus bediente sich des in Fig. 120 (S. 189) schematisch angedeuteten, in Fig. 125 (a. v. S.) genauer abgebildeten Apparates. In einem Luftbade, das durch einen Blechkasten mit vierfachen Wänden und Glasfenstern gebildet wird, befindet sich das kleine Manometerrohr ab, welches zuerst mit Quecksilber unter Auskochen gefüllt wird. Durch Eingiessen ausgekochten Wassers durch die Röhre c und Neigen bringt man etwas Wasser in den geschlossenen Schenkel a, das übrige Wasser wird entfernt und die Röhre c in der gezeichneten Weise mit dem grossen Manometer und der Zweigröhre d verbunden.

Das Gefäss des Luftthermometers T, dessen Einrichtung wir in §. 30 kennen gelernt haben, umschliesst das kleine Manometer mit zwei gekrümmten Flügeln von beiden Seiten. Man erhitzt durch untergesetzte Flammen das Luftbad, verdünnt dann durch Auspumpen bei L so weit, dass die beiden Kuppen in a und b nahezu gleich hoch stehen, und misst die noch bleibende Höhendifferenz mittelst des Kathetometers, sowie auch die Höhendifferenz im Manometer N und den gleichzeitigen Barometerstand. Angenommen, es stehe das Quecksilber in a um h höher als in b, die Höhendifferenz im grossen Manometer sei H, der Barometerstand $= B$, und diese sämmtlichen Säulen auf 0° reducirt, endlich die Höhe der Wassersäule $a = w$, so ist die Spannkraft

$$P = B - H - h - \frac{w}{13{,}596}.$$

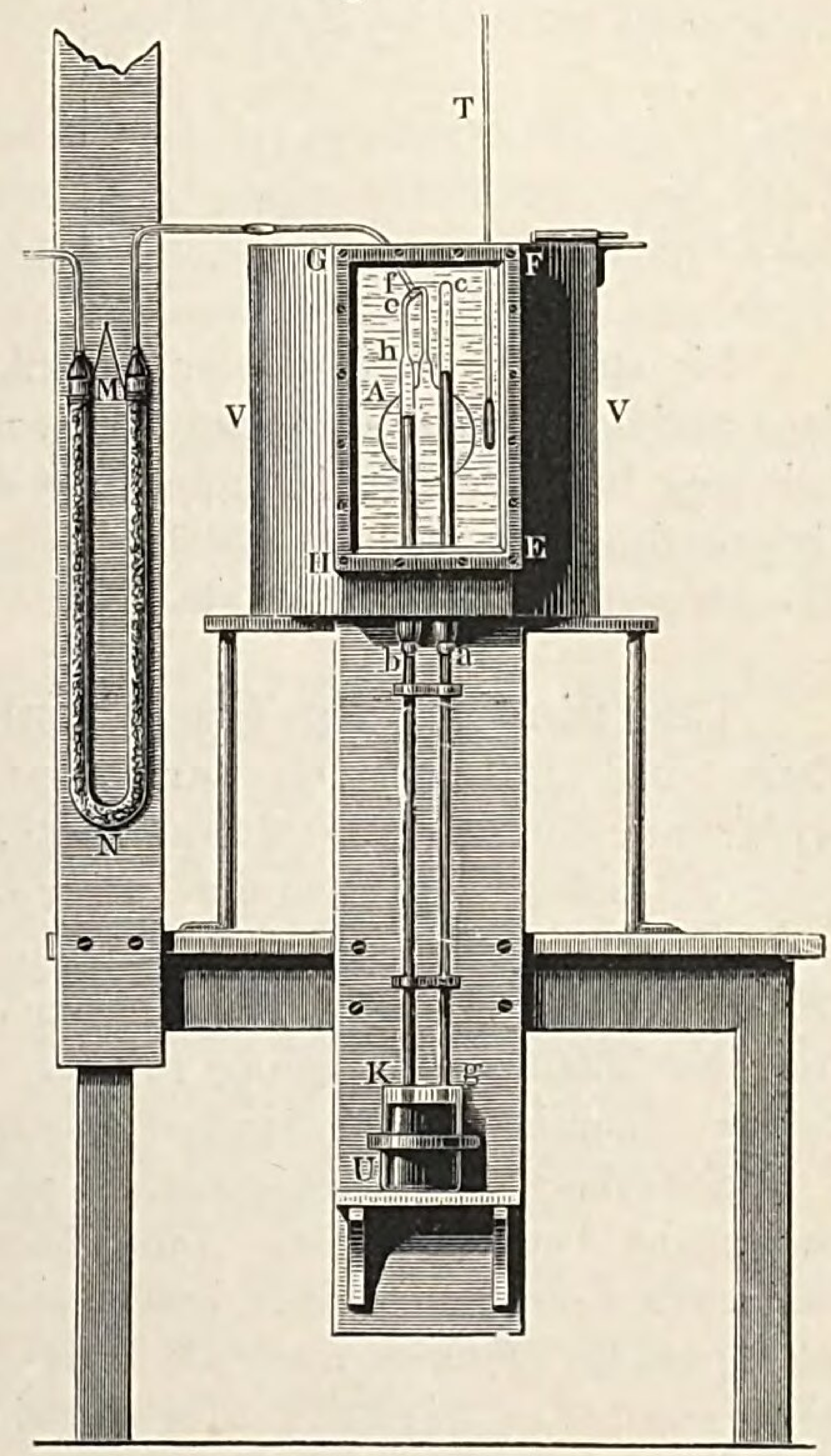
Régnault bestimmte die Spannkraft des Wasserdampfes unter 0° ganz nach Gay-Lussac's Methode (Fig. 115), die Spannkraft zwischen 0° und 60° nach der Methode von Watt (Fig. 113), aber mit wesentlichen Verbesserungen. Fig. 126 zeigt den angewandten Apparat.

In dem Blechgefässe V ist die vordere Wand mit einer Oeffnung versehen, welche durch eine aufgekittete Platte von Spiegelglas verschlossen ist. Durch den Boden dieses Gefässes dringen zwei in das nämliche Quecksilbergefäss tauchende Glasröhren, deren eine gc oben geschlossen ist und ein vollständiges Barometer bildet, während die andere mit dem Glasballon A in Verbindung steht, welcher ungefähr 500 ccm Inhalt hat. Von dem Verbindungsrohre zweigt sich bei f ein Rohr ab, welches mit einer Luftpumpe in Verbindung gebracht werden kann. In dem Ballon A ist ein dünnwandiges, mit ausgekochtem Wasser gefülltes Glaskügelchen eingeschlossen. Nachdem der Ballon möglichst ausgetrocknet ist, was dadurch bewirkt wird, dass man die Luft mehrmals mittelst einer Luftpumpe herauszieht und dann dieselbe wieder durch ein Chlorcalciumrohr eintreten lässt, wird er möglichst

[1]) Magnus' Messungen, welche das Intervall — 20 bis + 110° C. umfassen, finden sich in Pogg. Ann., Bd. LXI.

luftleer gemacht und endlich die Verbindungsröhre zwischen f und der Luftpumpe mittelst des Löthrohres zugeschmolzen. Die geringe Spannkraft der im Ballon A noch übrigen Luft ergiebt sich aus der Differenz der Höhe der Quecksilberkuppen in den beiden Röhren, welche mittelst eines Kathetometers abgelesen wird.

Fig. 126.



Das in A enthaltene Glaskügelchen wird nun durch glühende Kohlen gesprengt, welche man von aussen dem Ballon nähert. Sogleich füllt sich der Ballon und die Kammer des zugehörigen Barometers mit Dämpfen, welche die Quecksilberkuppe je nach der Temperatur mehr oder weniger deprimiren. Die Temperatur, welche im Gefässe V herrscht und welche auch die Temperatur des Wasserdampfes in A ist, wird an dem Thermometer T abgelesen.

Um Beobachtungen bei Wärmegraden anzustellen, welche die Temperatur der umgebenden Luft übersteigen, wird das Gefäss V mit Wasser gefüllt und dasselbe mittelst einer untergesetzten Weingeistlampe erwärmt. Für eine bestimmte Grösse der Flamme steigt nun die Temperatur des Wassers bis zu einem Grade, auf dem dann das Wasser und der Apparat längere Zeit stehen bleiben, und bei welcher man dann die Ablesungen des Thermometers und der beiden Barometer vornimmt; damit jedoch die Temperatur im ganzen Raume gehörig gleichförmig sei, so dass das Thermometer T auch die Temperatur des Wasserdampfes in A angiebt, muss das Wasser in V in beständiger Bewegung gehalten werden.

Für Temperaturen unter 0^0 wird das Gefäss V entfernt und der Ballon C in ein Becken gesenkt, welches eine entsprechende Kältemischung enthält.

Die folgende Tabelle enthält einige der zahlreichen Beobachtungen, welche Régnault auf diese Weise angestellt hat.

Temperatur	Spannkraft des Wasserdampfes
— 32,84° C.	0,28 mm
— 13,53 „	1,61 „
0,00 „	4,54 „
20,51 „	17,81 „
* 42,61 „	63,22 „
58,62 „	139,05 „

Die statische Methode der Spannkraftsmessung hat den Nachtheil, dass geringe Verunreinigungen mit flüchtigeren Substanzen die Genauigkeit sehr beeinträchtigen, indem sie die gefundenen Werthe von der Grösse des Dampfraumes abhängig ergeben. Sie liefert fast nur für Wasser ganz genaue Resultate.

45 **Das Sieden, der Siedepunkt und dessen Abhängigkeit vom Druck.** Das Verdampfen der Flüssigkeiten findet entweder nur an der Oberfläche statt, was man Verdunsten nennt, oder es bilden sich auch im Inneren der Flüssigkeit, insbesondere auch an dem Boden und den Wänden des Gefässes, durch welche die Wärme zugeführt wird, Dampfblasen, welche aufsteigen und dadurch die Flüssigkeit in Bewegung setzen. Letztere Erscheinung wird das Kochen oder besser das Sieden genannt.

Zwischen dem Siedeprocesse und dem Schmelzprocesse finden mehrfache Analogien statt. Zum Sieden wie zum Schmelzen ist nicht allein die Erreichung einer bestimmten Temperatur (Siedetemperatur, Siedepunkt), sondern auch die fortgesetzte Wärmezufuhr erforderlich. Während des Siedens bleibt, wie während des Schmelzens, die Temperatur constant, vorausgesetzt, dass sowohl der Druck als die Zusammensetzung der Flüssigkeit keine Aenderung erleiden.

Der Siedepunkt ist, sowie der Schmelzpunkt, jedoch in weit höherem Grade vom Drucke abhängig. Es ist dies leicht erklärlich; da nämlich beim Sieden die im Inneren der Flüssigkeit entstehenden Dampfblasen den Druck der Flüssigkeit und der Atmosphäre zu überwinden haben, so kann das Sieden erst dann erfolgen, wenn die Spannkraft der Dämpfe etwas grösser geworden ist, als der auf der Flüssigkeit lastende Druck. Die Spannkraft der Wasserdämpfe beträgt beispielsweise nach den S. 205 mitgetheilten Ergebnissen bei 50° 148,79 mm. Vermindert man also den Atmosphärendruck durch Auspumpen der Luft aus einem Wasser enthaltenden Gefässe bis auf 159 mm, so kann schon bei etwas über 50 Graden das Sieden vor sich gehen.

Beim normalen Atmosphärendruck = 760 mm ist das Sieden erst bei höherer Temperatur, nämlich bei jener, welche wir mit 100 bezeich-

net haben, möglich; auf dem Gipfel des Montblanc, in der Höhe von 4772 m, wo der Druck der Atmosphäre nur noch 417 mm beträgt, kocht das Wasser schon bei einer Temperatur, bei welcher die Spannkraft des Wasserdampfes 417 mm beträgt, d. h. ungefähr bei 84^0. In noch grösserer Höhe würde das Wasser bei noch niedrigerer Temperatur sieden.

Man kann demnach den Siedepunkt auf zweifache Weise definiren. I. Siedepunkt ist jene Temperatur, bei welcher eine Flüssigkeit siedet, dann II. Siedepunkt ist jene Temperatur, bei welcher ihre Dämpfe eine (maximale) Spannkraft haben, welche dem auf der Oberfläche lastenden Drucke gleich kommt.

Der normale Siedepunkt einer Substanz ist demnach (I.) gleich der Siedetemperatur unter dem Normaldrucke von 760 mm oder (II.) gleich jener Temperatur, bei welcher ihr Dampf eine (Maximal-) Spannkraft von 760 mm besitzt.

Beim Sieden von reinen Flüssigkeiten, welche mit unveränderter Zusammensetzung verdampfen, fallen beide Definitionen zusammen.

Beim Sieden von Lösungen, bei denen nur das Lösungsmittel, oder bei Mischungen, bei denen nur ein Bestandtheil verdampft, oder der Dampf eine andere Zusammensetzung hat, als die siedende Flüssigkeit, gilt dies, wie wir weiter unten hören werden, nicht mehr. Eine gesättigte Kochsalzlösung z. B. siedet unter Atmosphärendruck bei 108^0 C., die entweichenden Wasserdämpfe haben nur eine Spannkraft von 760 mm, während ihnen bei 108^0 eine Spannkraft von über 1000 mm zukäme. Sie sind demnach überhitzte Dämpfe.

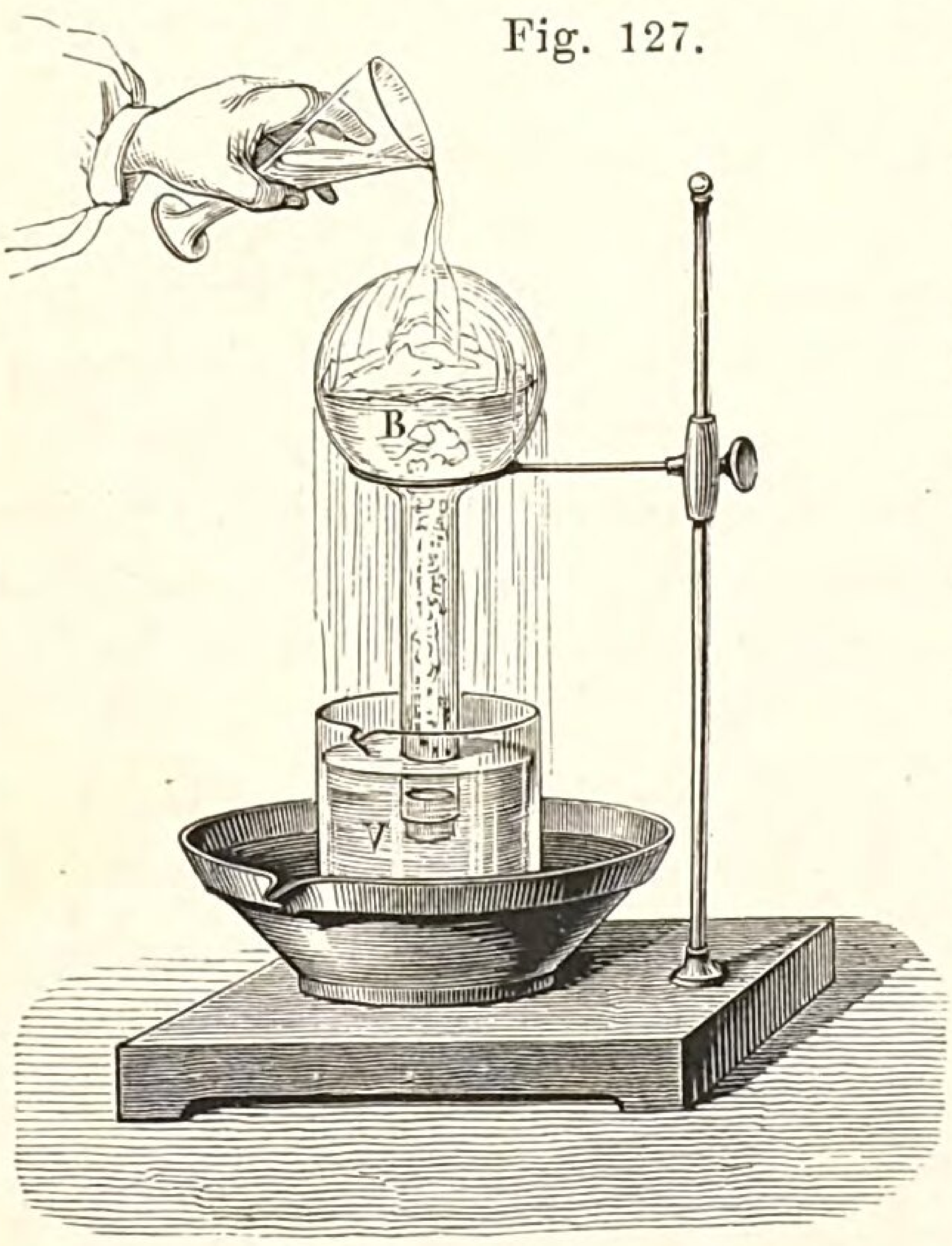
Nach dem Gesagten haben wir es demnach in der Hand, den Siedepunkt einer Flüssigkeit nach Belieben zu erhöhen oder zu vertiefen, indem wir den Druck erhöhen oder herabsetzen.

Die Wahrheit dieser Folgerungen lässt sich leicht durch den Versuch nachweisen. Man bringe Wasser von ungefähr 50^0 in einem Glasgefässe unter den Recipienten der Luftpumpe. Nach einigen Kolbenzügen zeigt die Barometerprobe nur noch einen Druck von 89 mm, und nun beginnt das Sieden mit Heftigkeit gerade so, als ob das Wasser an freier Luft über einem lebhaften Feuer stände. Dieses Sieden hört aber bald auf, weil der Dampf den Recipienten erfüllt und selbst auf die Flüssigkeit drückt, ein neuer Kolbenzug aber nimmt diesen Dampf wieder weg und macht, dass das Kochen von Neuem beginnt. Mit unseren gewöhnlichen Luftpumpen ist es nicht möglich, das Wasser bei 0^0 ins Sieden zu bringen, weil man wegen der an der Oberfläche des Wassers sich bildenden Dämpfe die Spannkraft nicht auf 5 mm herabbringen kann.

Es gelingt dies nur mit den besten Pumpen, wenn man zugleich durch Wasser absorbirende Substanzen die gebildeten Wasserdämpfe entfernt.

An dem Fig. 127 abgebildeten Apparate beobachtet man eine noch auffallendere, hierher gehörige Erscheinung. Ein Ballon *B* mit etwas langem Halse wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt; wenn durch Kochen desselben alle Luft ausgetrieben ist, wird der Hals mit einem guten Kork luftdicht verschlossen und der ganze Apparat so auf ein Stativ gesetzt, dass der nach unten gekehrte Kork in ein Gefäss mit Wasser eintaucht. Auf dem Wasser im Ballon *B* lastet nun kein anderer Druck als der der eingeschlossenen Wasserdämpfe. Wird nun kaltes Wasser auf den Ballon *B* gegossen, so geräth das in ihm befindliche warme Wasser augenblicklich in lebhaftes Kochen. Es ist dies die Folge davon, dass durch die Abkühlung der Dampf im oberen Theile des Ballons verdichtet und dadurch der auf der Flüssigkeit lastende Druck vermindert wird.

Fig. 127.



Bei dem beschriebenen Experimente darf kein Kolben mit dünnen Wänden oder mit einwärts gebogenem Boden verwendet werden, da er durch den äusseren Druck eingedrückt werden könnte. Das nachherige Oeffnen des Korkes wird durch Einstellen des Kolbens in siedendes Wasser erleichtert.

Die Variationen des Siedepunktes hat man auch durch directe Versuche an hochgelegenen Orten der Alpen, der Pyrenäen und anderer Gebirge bestätigt.

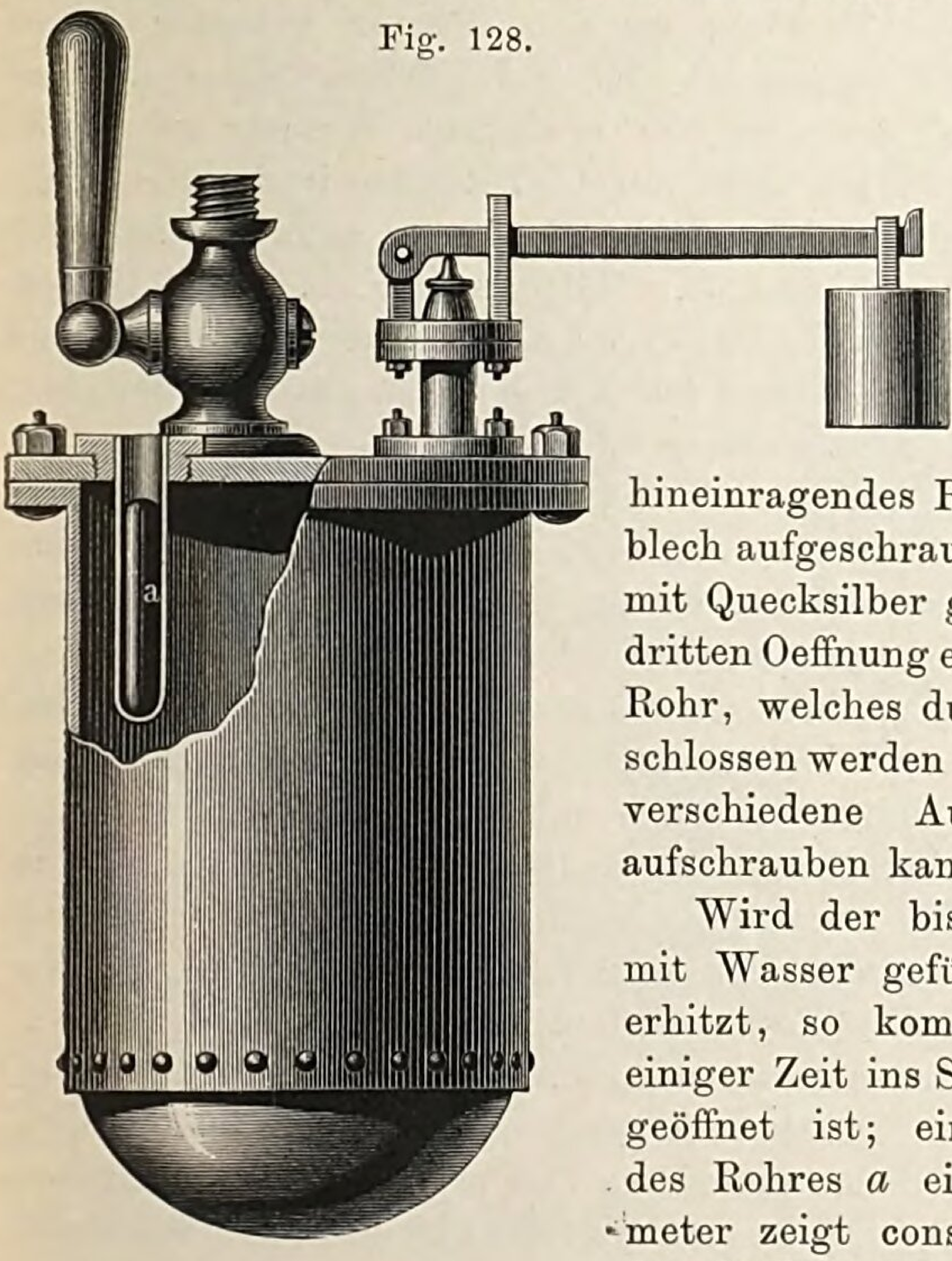
Das siedende Wasser ist also nicht an allen Punkten der Erde gleich warm, und folglich ist es nicht überall gleich tauglich zu häuslichen Zwecken, zur Bereitung der Speisen. In Quito z. B. kocht das Wasser schon bei 90°, und diese Temperatur ist zum Kochen mancher Substanzen zu niedrig, welche eine Temperatur von 100° erfordern.

Da der Barometerstand an einem und demselben Orte fortwährend schwankt, so folgt, dass der Siedepunkt in jedem Augenblicke variirt. Zu Paris sind die äussersten Grenzen des Barometerstandes, welche man in 20 Jahren beobachtet hat, 719 mm und 781 mm. Dem höchsten Stande von 781 mm entspricht ein Siedepunkt von 100,8°, dem niedrigsten Barometerstande von 719 mm aber der Siedepunkt von 99,5°.

Wenn man den Druck auf die Flüssigkeit vermehrt, so wird dadurch das Sieden verzögert, und man kann es ganz verhindern, wenn

man nur den Druck stark genug macht. Es lässt sich dies an jedem mit einem Sicherheitsventil versehenen Dampfkessel nachweisen, bei welchem dafür gesorgt ist, dass man die Temperatur der Dämpfe im Inneren messen kann, wie dies bei dem kleinen Dampfkessel Fig. 128 der Fall ist. In dem fest aufgeschraubten Deckel befinden sich drei Oeffnungen; auf der einen ist ein Sicherheitsventil angebracht; in die zweite Oeffnung ist ein in den Kessel hineinragendes Röhrchen *a* von Eisenblech aufgeschraubt, welches zum Theil mit Quecksilber gefüllt wird. Auf der dritten Oeffnung endlich sitzt ein kurzes Rohr, welches durch einen Hahn verschlossen werden und auf welches man verschiedene Ausströmungsöffnungen aufschrauben kann.

Fig. 128.



Wird der bis zu $^2/_3$ seiner Höhe mit Wasser gefüllte Kessel genügend erhitzt, so kommt das Wasser nach einiger Zeit ins Sieden, wenn der Hahn geöffnet ist; ein in das Quecksilber des Rohres *a* eingetauchtes Thermometer zeigt constant die Temperatur des Siedepunktes. Sobald man aber den Hahn schliesst, also das Abziehen der Dämpfe hindert, steigt sogleich das Thermometer und die Spannkraft der Dämpfe im Kessel wächst, bis sie endlich gross genug ist, um das Sicherheitsventil zu heben und hier einen Ausweg zu erzwingen.

Gesetzt, der Querschnitt der Ventilfläche betrage 1 qcm, und an den Hebel sei ein Gewicht so angehängt, dass das Ventil durch einen Druck von 1,033 kg belastet ist, so wird der Dampf zum Ventil herausblasen (abblasen), wenn das Thermometer auf 121,4° C. gestiegen ist; denn bei dieser Temperatur ist die Spannkraft des Dampfes gleich dem Drucke von zwei Atmosphären, und dies ist der Druck, welcher, den Luftdruck selbst mitgerechnet, auf dem Ventil lastet.

Rückt man das Gewicht am Hebel weiter weg, so wird dadurch der Druck auf das Ventil vermehrt, die Spannkraft der Dämpfe muss also gesteigert werden, wenn das Ventil gehoben werden soll, und dies findet erst statt, wenn die Temperatur in entsprechender Weise gestiegen ist.

Die ersten Versuche mit einem solchen kleinen Dampfkessel stellte in der Mitte des 17. Jahrhunderts Papin, ein in Marburg lebender aus Frankreich ausgewanderter Gelehrter, an, nach welchem dergleichen Apparate auch mit dem Namen des Papin'schen Topfes oder des Papin'schen Digestors benannt werden. Papin benutzte seinen Digestor, theils um die mechanische Kraft des Wasserdampfes, theils um die auflösende Kraft des über 100^0 erwärmten Wassers zu zeigen.

In einer flüssigen Masse wirkt auf die Theilchen im Inneren nicht allein der Druck, welcher auf der Oberfläche lastet, sondern auch noch das Gewicht einer Flüssigkeitssäule. Hätte man z. B. einen $10^1/_3$ m tiefen, mit Wasser gefüllten Kessel, so würde am Boden ein Druck von zwei Atmosphären herrschen, und hier würden sich also erst bei einer Temperatur von $121{,}4^0$ Dampfblasen bilden können.

Wenn durch Erwärmung von unten in irgend einem Gefässe Wasser zum Sieden gebracht werden soll, so bilden sich, schon bevor das vollständige Kochen beginnt, an dem Boden bereits Dampfblasen, welche beim Aufsteigen sich rasch wieder verdichten, weil sie in Wasserschichten kommen, deren Temperatur noch zu niedrig ist. Daher rührt das eigenthümliche Geräusch, welches man einige Augenblicke vor dem vollständigen Kochen wahrnimmt. Wenn man den Versuch in einem Glaskolben anstellt, so beobachtet man, wie sich die Blasen am Boden bilden, wie sie steigen und alsbald verschwinden. Man sagt alsdann, das Wasser singt. Das Singen ist ein Zeichen des bald erfolgenden vollständigen Siedens.

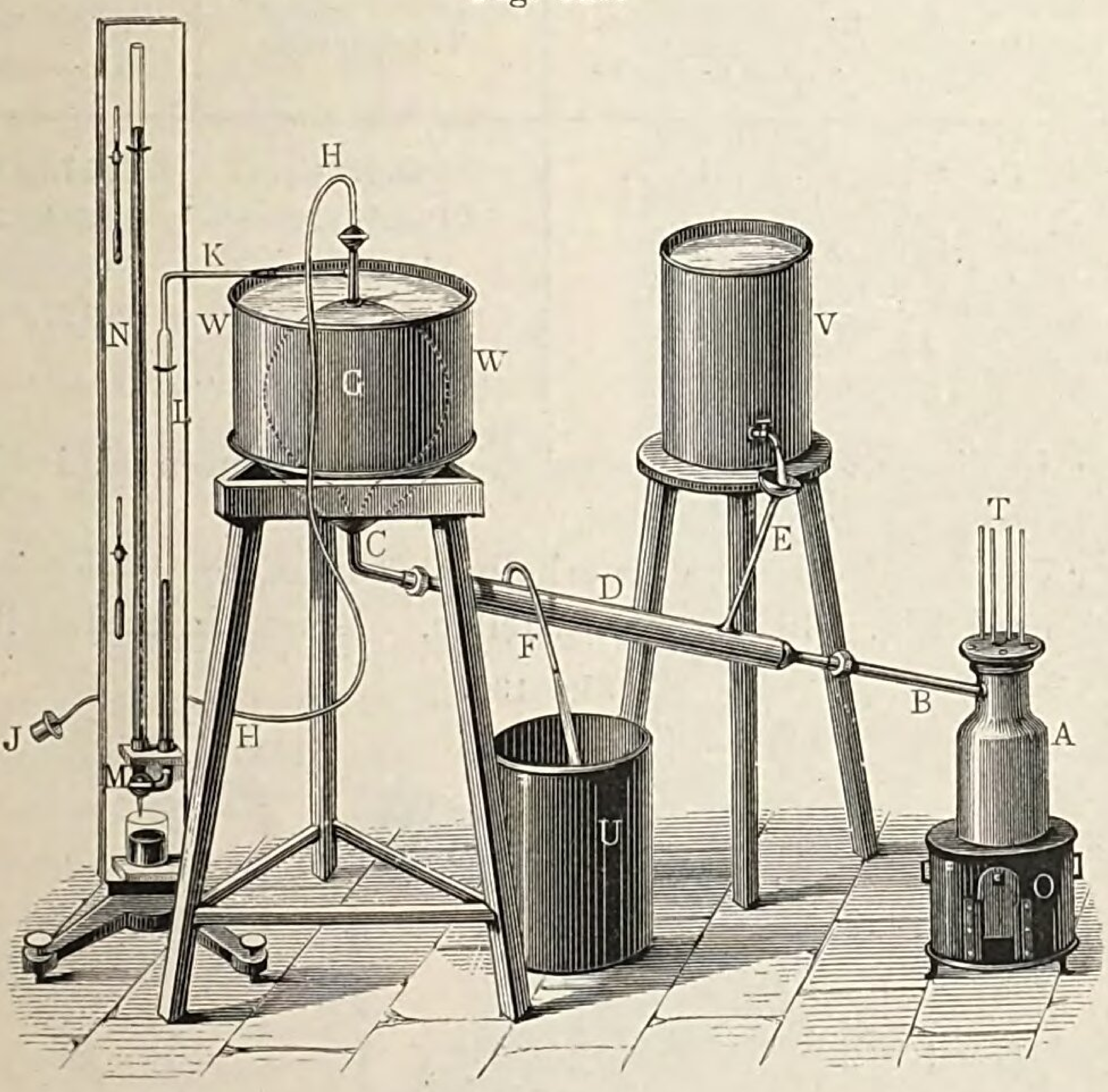
Sobald aber die Wassermasse des ganzen Gefässes einmal an jeder Stelle bis zu dem dem Drucke entsprechenden Siedepunkte erwärmt ist, so nehmen die am Boden gebildeten Dampfblasen beim Aufsteigen durch die Wassermasse an Grösse zu, weil der auf ihnen lastende Druck geringer wird.

46 **Bestimmung der Spannkraft der gesättigten Dämpfe nach der dynamischen Methode.** Dieselbe beruht, wie wir bereits im Eingange des §. 45 erwähnt, auf der Beobachtung des Siedepunktes bei verschiedenem Drucke. Dalton wendete sie zuerst an, um die Spannkraft der Wasserdämpfe zu ermitteln, indem er Wasser unter der Glocke der Luftpumpe durch Auspumpen zum Sieden brachte. Diese Versuchsanordnung giebt aber keine genauen Resultate, da sich Druck und Siedetemperatur fortwährend ändern. Regnault dagegen erhielt genaue Resultate mittelst eines Apparates, der nach Fig. 129 construirt war.

Durch den Deckel des kleinen kupfernen Dampfkessels A, Fig. 129, gehen zwei unten geschlossene eiserne Röhren fast bis auf den Boden, zwei andere ungefähr bis in die Mitte herab. Die Röhren sind zum Theil mit Quecksilber gefüllt, in welches die Thermometer eingetaucht werden, die zur Beobachtung der Temperatur der Flüssigkeit und des

Dampfes in A dienen. Der nicht ganz zur Hälfte mit der Flüssigkeit gefüllte Dampfkessel ist durch eine Röhre mit dem ungefähr 24 Liter haltenden Ballon G verbunden, die Verbindungsröhre aber ist mit einem Kühlrohre umgeben, so dass der in A entwickelte und durch

Fig. 129.



den Einfluss des Kühlrohres wieder verdichtete Dampf in den Kessel zurückfliesst. Der Ballon G steht durch das Rohr H mit einer Luftpumpe in Verbindung, mittelst deren man die Luft in G nach Belieben verdichten oder verdünnen kann. Die Spannkraft der Luft in G, welche auch gleich dem Drucke ist, welcher auf der Flüssigkeit in A lastet, wird durch ein Manometer mit offenem Schenkel gemessen, welches auf der linken Seite unserer Figur sichtbar ist.

Der Ballon G ist mit Wasser umgeben, welches ihn auf constanter Temperatur erhält.

Hat man mittelst der Luftpumpe einen bestimmten, am Manometer abgelesenen Druck hergestellt, so wird die Flüssigkeit in A zum Sieden erhitzt. Die Thermometer steigen, bis das Sieden eingetreten ist, dann aber bleiben sie stundenlang constant, wenn das Sieden so lange unterhalten wird. Auf diese Weise hat man also am Manometer die Spannkraft abgelesen, welche der Siedetemperatur im Kessel entspricht.

Der Apparat Fig. 129 diente zur Messung der Spannkraft der Wasserdämpfe von 42 bis 150^0; für höhere Temperaturen wurde ein nach dem gleichen Princip construirter, aber weit stärkerer Apparat

angewendet, dessen offenes Manometer eine Höhe von 22 m hatte, also die Messung der Spannkräfte bis zu 30 Atmosphären gestattete.

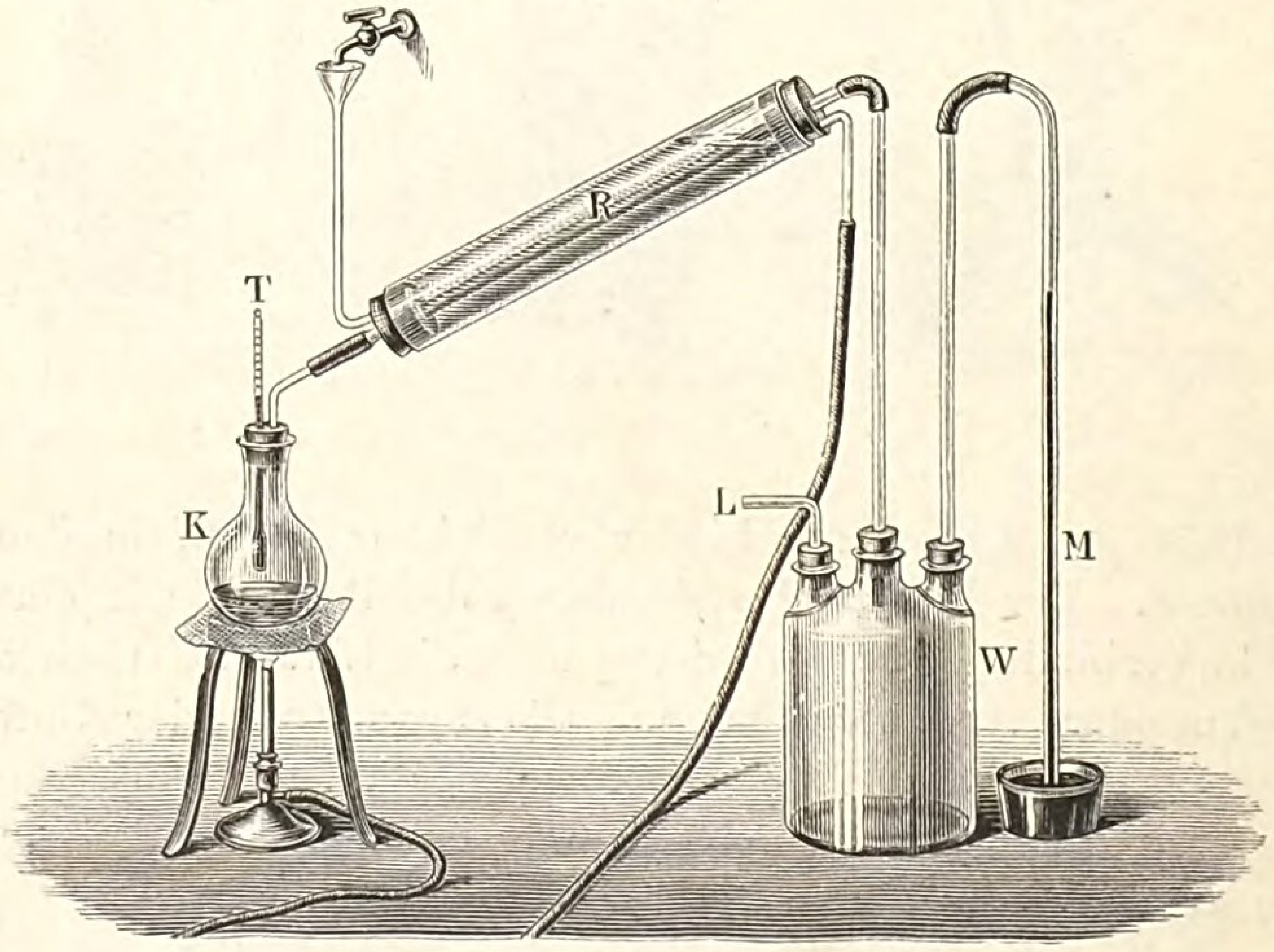
Aus den zahlreichen, auf diese Weise gewonnenen Resultaten Regnault's führen wir einige in der nachfolgenden kleinen Tabelle an.

Temperatur	Spannkraft des Wasserdampfes	Temperatur	Spannkraft des Wasserdampfes
* 76,49° C.	306,71 mm	185,67° C.	8572,42 mm
* 99,92 „	757,90 „	*194,42 „	10344,27 „
*125,71 „	1778,95 „	212,20 „	14868,18 „
153,90 „	3944,96 „	230,50 „	21127,00 „
*167,40 „	5554,83 „		

Die in dieser Tabelle angegebenen Temperaturen sind die durch das Luftthermometer gemessenen.

Für Vorlesungsversuche unterhalb 100° kann man sich leicht einen Apparat nach Fig. 130 zusammenstellen. *K* ist ein Siedekolben mit

Fig. 130.



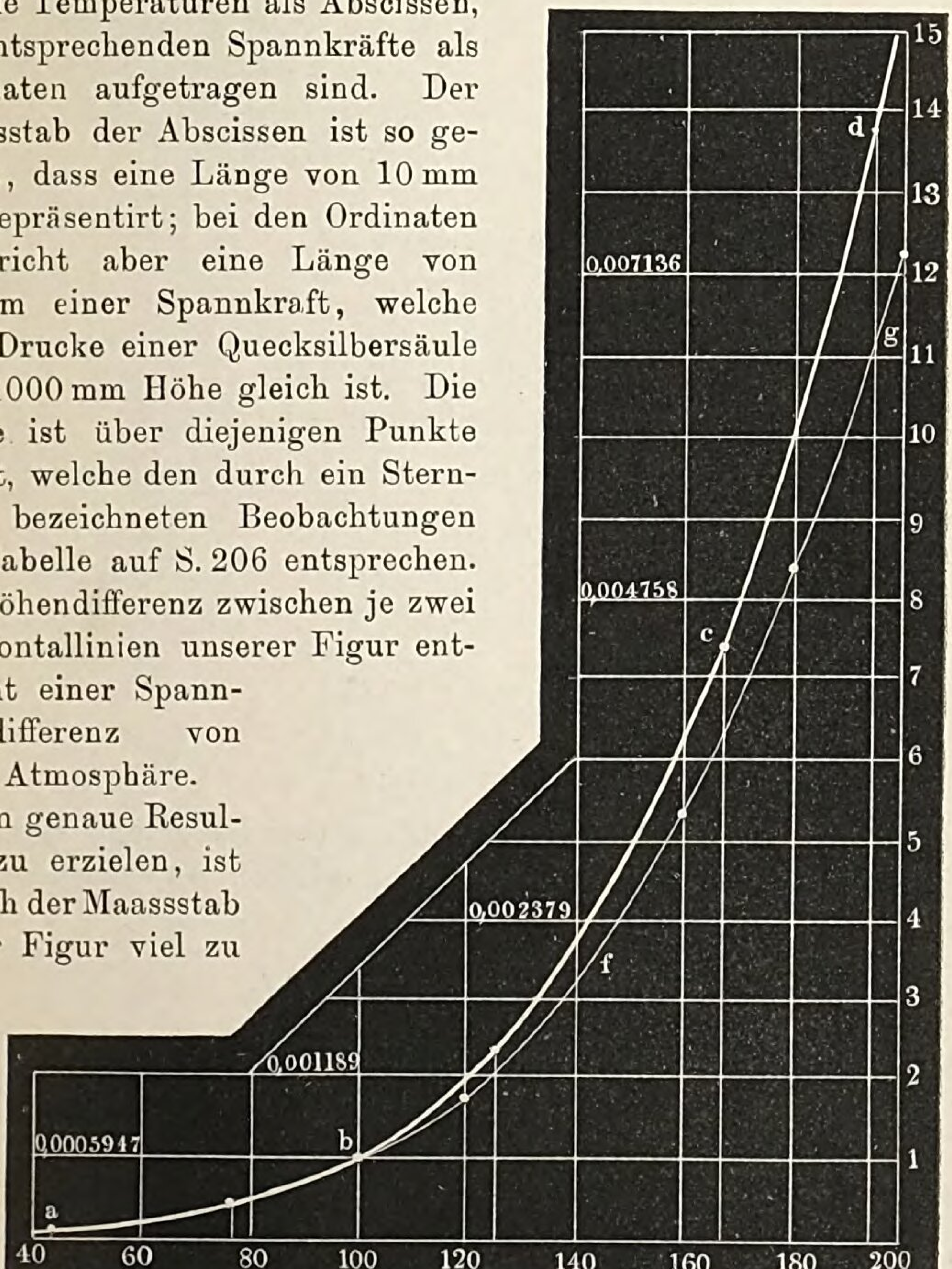
starkem, nach aussen gewölbtem Boden, welcher mit einem Liebig'schen Kühler und einer grossen Woulf'schen Flasche in Verbindung steht; von einer Tubulatur der letzteren führt eine Röhre *L* zur Luftpumpe, eine andere Tubulatur führt zum Manometer *M*. Das Weitere ist von selbst verständlich.

47 **Graphische, algebraische und tabellarische Darstellung der Spannkräfte gesättigter Wasserdämpfe bei verschiedenen Temperaturen.** Um den Zusammenhang zwischen Temperatur und Spannkraft zu übersehen und die Spannkraft des

Wasserdampfes auch für solche Temperaturen zu ermitteln, welche zwischen den Beobachtungstemperaturen liegen, kann man zunächst eine graphische Darstellung anwenden, wie dies in Fig. 131 durch die stark gezogene Curve geschehen ist, wo die Temperaturen als Abscissen, die entsprechenden Spannkräfte als Ordinaten aufgetragen sind. Der Maassstab der Abscissen ist so gewählt, dass eine Länge von 10 mm 20⁰ repräsentirt; bei den Ordinaten entspricht aber eine Länge von 10 mm einer Spannkraft, welche dem Drucke einer Quecksilbersäule von 1000 mm Höhe gleich ist. Die Curve ist über diejenigen Punkte gelegt, welche den durch ein Sternchen bezeichneten Beobachtungen der Tabelle auf S. 206 entsprechen. Die Höhendifferenz zwischen je zwei Horizontallinien unserer Figur entspricht einer Spannkraftdifferenz von einer Atmosphäre.

Um genaue Resultate zu erzielen, ist freilich der Maassstab dieser Figur viel zu klein; Régnault hat seiner Abhandlung solche Spannkraftcurven in sehr grossem Maassstabe beigefügt.

Fig. 131.



Um die Abhängigkeit der Spannkraft p von der Temperatur t algebraisch auszudrücken, sind von vielen Physikern schon über 30 empirische Formeln aufgestellt worden, welche sich mehr oder weniger genau den Beobachtungen anschliessen.

Régnault selbst benutzte die (von Biot vorgeschlagene) Formel

$$log\, p = a + b\beta^{\tau} + c\gamma^{\tau},$$

wobei $\tau = t + 20$ in Celsiusgraden zu setzen und p in Millimetern Quecksilber erhalten wird.

Zur Berechnung der fünf in dieser Formel vorkommenden Constanten (von denen übrigens die des dritten Gliedes wenig austragen) benutzte Régnault die Beobachtungsdaten:

$$\begin{aligned} t_1 &= -20^0 & p_1 &= 0{,}91 \text{ mm} \\ t_2 &= +40 & p_2 &= 54{,}91 \\ t_3 &= 100 & p_3 &= 760{,}00 \\ t_4 &= 160 & p_4 &= 4651{,}60 \\ t_5 &= 220 & p_5 &= 17390{,}00 \end{aligned}$$

woraus er erhielt:

$$\begin{aligned} a &= 6{,}2640348 \\ log\,(-b) &= 0{,}1397743 \\ log\,(-c) &= 0{,}6924351 \\ log\,\beta &= 0{,}994049292-1 \\ log\,\gamma &= 0{,}998343862-1 \end{aligned}$$

Nach dieser Formel ist die untenstehende Tabelle berechnet [1]).

Magnus benutzte die Formel

$$p = ab^{\frac{t}{\gamma + t}},$$

worin

$$\begin{aligned} a &= 4{,}525 \\ log\,b &= 7{,}4475 \\ \gamma &= 234{,}69 \end{aligned}$$

Eine nicht bloss für Wasser, sondern (bei Benutzung besonderer Constanten) auch für viele andere Flüssigkeiten sehr zweckmässige Formel ist die von Dupré:

$$log\,p = a - \frac{b}{T} - log\,T,$$

in welcher für Wasser die Constanten die Werthe haben:

$$\begin{aligned} a &= 17{,}44324 \\ b &= 2795 \\ c &= 3{,}8682 \end{aligned}$$

dabei sind die T als absolute Temperaturen einzusetzen und erhält man p in Atmosphären.

Eine Zusammenstellung der sonst noch aufgestellten Formeln findet sich in Winkelmann, Handbuch II, 2, S. 725.

[1]) Für das Intervall 0 bis 100, sowie für die Temperatur unter 0^0 hat Régnault noch specielle Formeln berechnet, doch schliessen sich alle obigen Beobachtungen hinreichend nahe an, so dass wir jene Formeln nicht mitzutheilen nöthig haben.

Temperatur t	Spannkraft in Millimetern p	Druck auf ein Quadr.-Cent. in Kilogr.	Temperatur t	Spannkraft in Millimetern p	Druck auf ein Quadr.-Cent. in Kilogr.
— 32°	0,320	0,00043	+ 40°	54,906	0,07465
— 30	0,386	0,00052	45	71,391	0,09706
— 25	0,605	0,00082	50	91,982	0,12505
— 20	0,927	0,00126	55	117,478	0,15972
— 15	1,400	0,00190	60	148,791	0,20323
— 10	2,093	0,00285	65	186,945	0,25417
— 5	3,113	0,00423	70	233,093	0,31692
0	4,600	0,00625	75	288,517	0,39227
+ 1	4,940	0,00671	80	354,643	0,48217
2	5,302	0,00721	85	433,041	0,58877
3	5,687	0,00773	90	525,450	0,71440
4	6,097	0,00829	95	633,778	0,86168
5	6,534	0,00888	100	760,000	1,03330
6	6,998	0,00951	105	906,410	1,23236
7	7,492	0,01019	110	1075,370	1,4621
8	8,017	0,01090	115	1269,410	1,7259
9	8,574	0,01166	120	1491,280	2,02755
10	9,165	0,01246	125	1743,88	2,37098
11	9,792	0,01331	130	2030,28	2,76037
12	10,457	0,01422	135	2353,73	3,20013
13	11,162	0,01518	140	2717,63	3,69490
14	11,908	0,01619	145	3125,55	4,24950
15	12,699	0,01727	150	3581,23	4,86904
16	13,536	0,01840	155	4088,56	5,55881
17	14,421	0,01961	160	4651,62	6,32434
18	15,357	0,02088	165	5274,54	7,17127
19	16,346	0,02222	170	5961,66	8,10547
20	17,391	0,02365	175	6717,43	9,13302
21	18,495	0,02515	180	7546,39	10,2601
22	19,659	0,02673	185	8453,23	11,4930
23	20,888	0,02840	190	9442,70	12,8383
24	22,184	0,03016	195	10519,63	14,3025
25	23,550	0,03202	200	11688,96	15,8923
26	24,988	0,03397	205	12955,66	17,6145
27	26,505	0,03604	210	14324,80	19,4760
28	28,101	0,03821	215	15801,33	21,4835
29	29,782	0,04049	220	17390,00	23,6439
30	31,548	0,04289	225	19097,04	25,9643
35	41,827	0,05687	230	20926,40	28,4515

Nachfolgend geben wir noch eine ausführlichere Spannkraftstabelle für das Temperaturintervall 85 bis 101°, welche man zur Auffindung

der Siedetemperatur des Wassers bei verschiedenem Barometerstande benöthigt.

Siedepunkt °C.	Spannkraft mm	Differenz	Siedepunkt °C.	Spannkraft mm	Differenz
85,0	433,04	8,58	98,0	707,26	2,56
85,5	441,62	8,72	1	709,82	2,57
86,0	450,34	8,87	2	712,39	2,58
86,5	459,21	9,01	3	714,97	2,59
87,0	468,22	9,16	4	717,56	2,59
87,5	477,38	9,31	5	720,15	2,60
88,0	486,69	9,46	6	722,75	2,60
88,5	496,15	9,61	7	725,35	2,61
89,0	505,76	9,77	8	727,96	2,62
89,5	515,53	9,92	9	730,58	2,63
90,0	525,45	10,08	99,0	733,21	2,64
90,5	535,53	10,25	1	735,85	2,65
91,0	545,78	10,41	2	738,50	2,66
91,5	556,19	10,57	3	741,16	2,67
92,0	566,76	10,74	4	743,83	2,67
92,5	577,50	10,91	5	746,50	2,68
93,0	588,41	11,08	6	749,18	2,69
93,5	599,49	11,25	7	751,87	2,70
94,0	610,74	11,43	8	754,57	2,71
94,5	622,17	11,61	9	757,28	2,72
95,0	633,78	11,79	100,0	760,00	2,73
95,5	645,57	11,97	1	762,73	2,73
96,0	657,54	12,15	2	765,46	2,74
96,5	669,69	12,34	3	768,20	2,75
97,0	682,03	12,53	4	771,95	2,76
97,5	694,56		5	773,71	
			101,0	787,63	

Endlich fügen wir noch eine von Millimeter zu Millimeter des Druckes fortschreitende Tabelle bei, welche von H. F. Wiebe nach neuen, in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt angestellten Versuchen berechnet ist (siehe nebenstehende Tabelle).

Die vorstehenden Tabellen können benutzt werden, um aus dem beobachteten Siedepunkte des Wassers den jeweiligen Luftdruck abzuleiten. Ein hinreichend empfindliches Thermometer kann daher der Theorie nach das Barometer ersetzen; nur müssen natürlich die Grade genügend lang sein, um noch sehr kleine Bruchtheile derselben ablesen zu können, da einer Siedepunktsänderung von $^1/_{27}$ Grad schon eine Luftdrucksänderung von 1 mm entspricht.

Tabelle der Siedepunkte des Wassers nach Wiebe.

Druck mm	Siede-temperatur °C.	Differenz	Druck mm	Siede-temperatur °C.	Differenz
700	97,714	40	750	99,630	37
1	754	39	1	667	37
2	793	39	2	704	37
3	832	40	3	741	37
4	872	39	4	778	37
5	911	39	5	815	37
6	950	39	6	852	37
7	989	39	7	889	37
8	98,028	39	8	926	37
9	067	39	9	963	37
710	106	39	760	100,000	37
1	145	39	1	037	37
2	184	39	2	074	36
3	223	39	3	110	37
4	262	39	4	147	37
5	301	39	5	184	36
6	340	38	6	220	37
7	378	39	7	257	36
8	417	38	8	293	37
9	455	39	9	330	36
720	494	38	770	366	36
1	532	39	1	402	37
2	571	38	2	439	36
3	609	39	3	475	36
4	648	38	4	511	37
5	686	38	5	548	36
6	724	39	6	584	36
7	763	38	7	620	36
8	801	38	8	656	36
9	839	38	9	692	36
730	877	38	780	728	36
1	915	38	1	764	36
2	953	38	2	800	36
3	991	38	3	836	36
4	99,029	38	4	872	36
5	067	38	5	908	35
6	105	37	6	943	36
7	142	38	7	979	36
8	180	38	8	101,015	36
9	218	38	9	051	35
740	256	37	790	086	36
1	293	38	1	122	35
2	331	37	2	157	36
3	368	38	3	193	35
4	406	37	4	228	36
5	443	38	5	264	35
6	481	37	6	299	36
7	518	37	7	335	35
8	555	38	8	370	35
9	593	37	9	405	36
750	630		800	441	

Man sieht wohl ein, dass ein Thermometer, welches mindestens in Zehntelgrade getheilt ist und bei welchem ein Zehntelgrad doch auch die Länge von ungefähr 1 mm einnehmen soll, eine enorme Länge haben müsste, wenn es die ganze Theilung von 0 bis 100⁰ enthalten sollte. Man fertigt deshalb die Thermometer, welche zu den fraglichen Siedepunktsbestimmungen dienen sollen, so, dass die Röhre nur den oberen Theil der Scala, etwa von 85 bis 101⁰ oder von 95 bis 101⁰ enthält, dass also für niedrigere Temperaturen das Quecksilber das Gefäss nicht ganz ausfüllt und erst in das Rohr tritt, wenn eine höhere Temperatur, etwa 85⁰ oder 95⁰, erreicht ist.

Wollaston hat zuerst solche Thermometer construirt, deren Scala nur einen Umfang von drei Graden hatte, an welchen aber jeder Grad eine Länge von 5 cm einnahm. Régnault hat aber mit Hülfe solcher Thermometer einen besonderen, zu Höhenmessungen bestimmten Apparat construirt. Man nennt solche Apparate Hypsometer oder hypsometrische Thermometer, benützt dieselben aber nur ausnahmsweise, da sie nur eine geringe Genauigkeit gewähren.

Für noch höhere Temperaturen liegen Messungen von Battelli, Ramsay und Young, Cailletet und Colardeau vor. Wir geben hier die Resultate derjenigen von Battelli, mit welchen die anderen ziemlich gut übereinstimmen.

Spannkraft des Wasserdampfes nach Battelli.

Temperatur nach Luftthermometer, Spannkraft in Millim. Quecksilber.

Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft	Temperatur	Spannkraft
— 10	2,08	—	—	—	—	—	—
0	4,41	100	760,00	200	11625	300	67620
+ 10	8,84	110	1082,93	210	14276	310	77501
20	16,87	120	1503,44	220	17979	320	88343
30	30,75	130	2042,66	230	20775	330	100219
40	53,76	140	2724,98	240	25167	340	113828
50	90,45	150	3578,36	250	29951	350	126924
60	143,50	160	4633,91	260	35761	360	141865
70	230,84	170	5918,65	270	43368	364,3	147904
80	352,37	180	7494,51	280	50597	= krit. Temp.	= krit. Druck
90	523,74	190	9378,81	290	58666		= 194,61 Atm.

Diese Zahlen sind nach derselben empirischen Formel wie die Régnault'schen, nämlich:

$$log\, p = a + b\beta^t + c\gamma^t,$$

berechnet worden, jedoch in der Weise, dass die Constanten für verschiedene Temperaturintervalle andere Werthe erhielten, und zwar für die Intervalle:

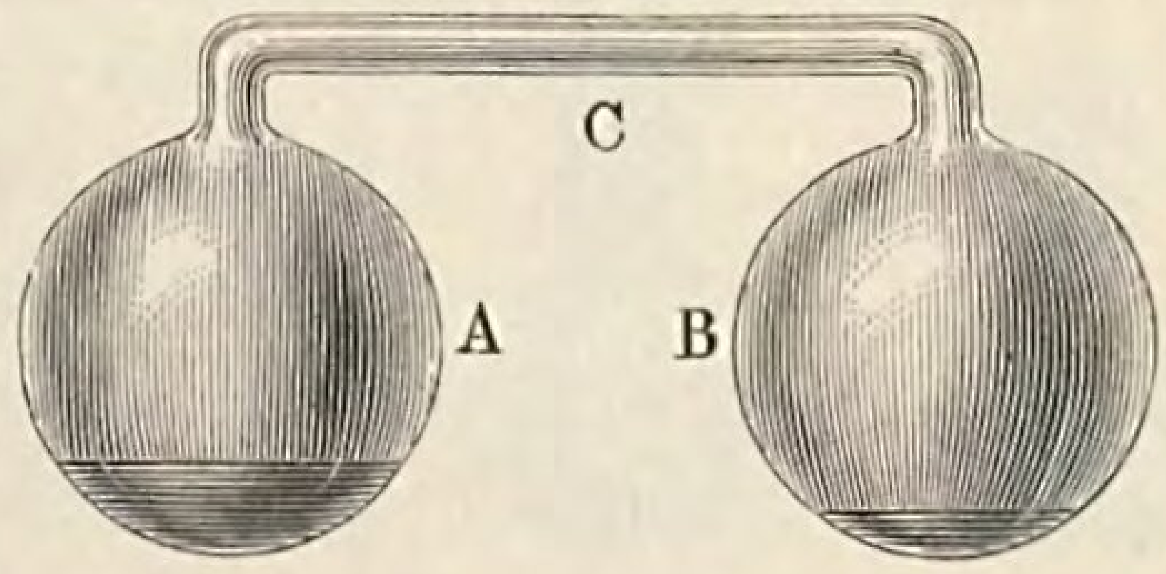
— 10 bis 100°	100 bis 250°	250 bis 364° [1])
$a =$ 4,7325067	$a =$ 6,2998803	$a =$ 6,3210426
$b =$ 0,0137486	$b = -$ 2,190434	$b = -$ 2,248200
$c = -$ 4,101985	$c = -$ 5,015341	$c = -$ 5,025107
$log\,\beta =$ 0,00701402	$log\,\beta =$ 0,9852446—1	$log\,\beta =$ 0,98640132—1
$log\,\gamma =$ 0,996704881—1	$log\,\gamma =$ 0,99824205—1	$log\,\gamma =$ 0,99842089—1

Für Temperaturen über 364,3° und Drucke über 194,61 Atmosphären giebt es keine gesättigten Wasserdämpfe mehr, sondern nur noch Wassergas (s. §. 60).

Für Temperaturen unter 0° macht es einen kleinen, aber bestimmt nachweisbaren Unterschied, ob das Wasser als Eis oder als unterkühltes Wasser vorhanden ist. Die Differenz beträgt bei — 10° nur ungefähr 0,2 mm.

Gleichgewicht der Spannkraft der Dämpfe in ungleich erwärmten communicirenden Räumen. Es seien zwei Räume *A* und *B*, Fig. 132, durch einen Canal *C*, welcher beiderseits oben einmündet, mit einander verbunden. Beide Räume seien luftleer, und enthalten ausserdem je eine Quantität einer verdampfenden Flüssigkeit, z. B. Wasser. Haben beide Räume dieselbe Temperatur, z. B. 100°, so beträgt in beiden die Spannkraft der Dämpfe gleich viel, nämlich 760 mm, es herrscht also Gleichgewicht der beiderseitigen Drucke. 48

Fig. 132.



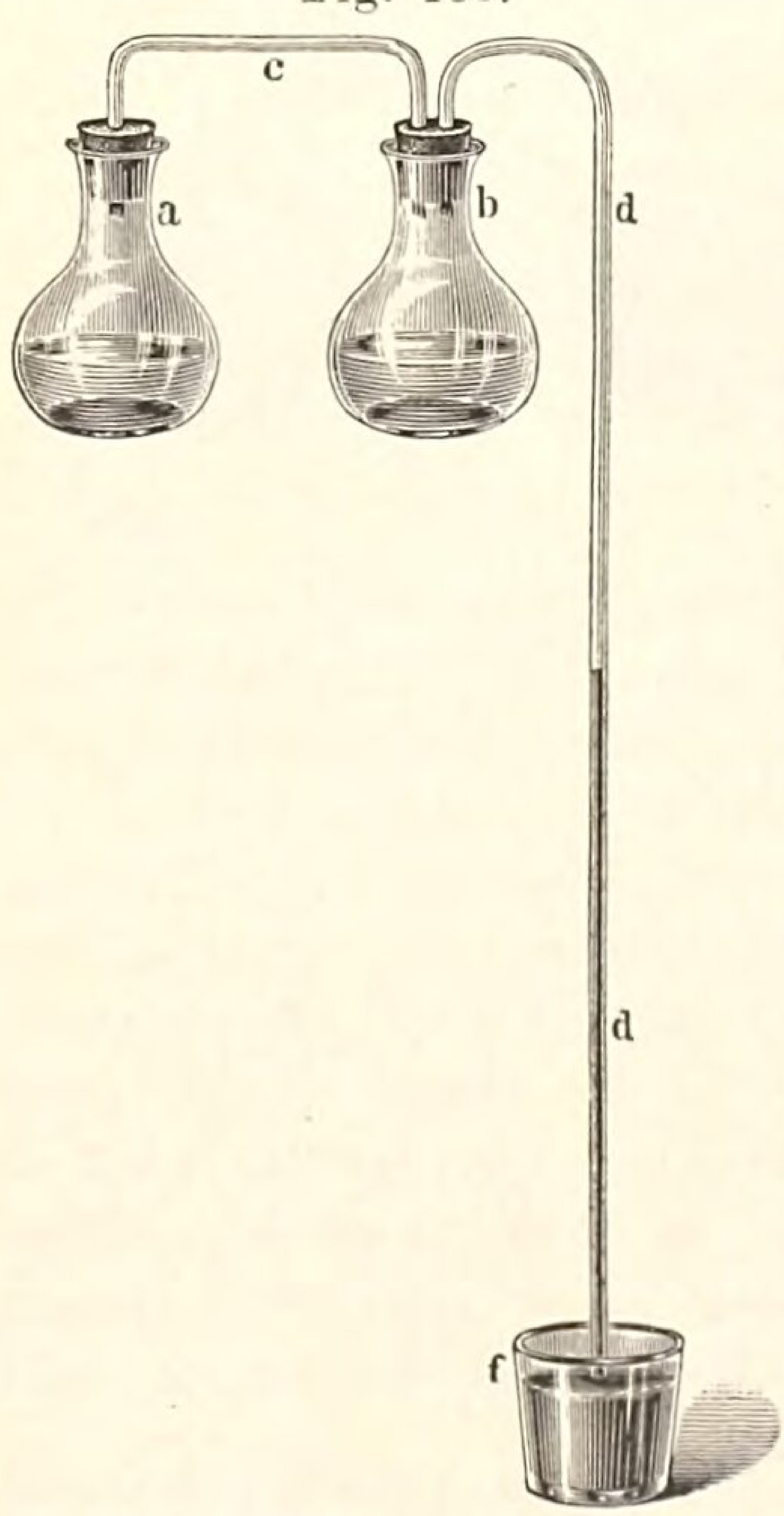
Kühlt man nun den Raum *A* ab, beispielsweise auf 0°, so hat der Dampf daselbst nur mehr 4,6 mm Spannkraft. Das Gleichgewicht wird gestört und die Folge davon wird ein Dampfstrom von *B* nach *A* sein. Wäre es möglich, in *A* die Temperatur auf 0°, in *B* auf 100° zu erhalten, so würde der Dampfstrom fortwährend eine der Druckdifferenz 760 — 4,6 = 755,4 mm entsprechende Geschwindigkeit besitzen. Das Wasser in *B* würde bei 100° sieden, der Dampf in *A* bei 0° condensirt werden. In der Regel wird aber in *B* nicht schnell genug neuer Dampf in derselben Menge entwickelt werden können, als nach *A* abströmt, der Druck wird in Folge dessen in *B* bis zu einer gewissen Grösse unter 760 mm, die Siedetemperatur etwas unter 100° sinken, während in *A* die Abkühlung nicht rasch genug sein wird, um die

[1]) In den Sitzungsber. d. Wien. Akad., Bd. CVI, S. 9 (1897) hat Oberst W. Schlemüller eine Formel mit sieben Constanten mitgetheilt, welche sich den Régnault'schen Messungen mit frappanter Annäherung anschliesst; (mittlere Abweichung = 0,004 mm).

Temperatur auf 0^0 und die Spannkraft auf 4,6 mm zu erhalten. Beide werden in *A* steigen. Es muss neuerdings eine Art dynamischen Gleichgewichtes dadurch eintreten, dass nun auch der Dampfstrom der geringeren Druckdifferenz gemäss langsamer wird. Auf jeden Fall aber wird die in *B* herrschende Siedetemperatur dem dort herrschenden Drucke gemäss den Spannkraftstabellen entsprechen. Dieser Destillationsprocess wird so lange andauern, als noch Wasser in *B* ist; sobald aber der letzte Tropfen verdampft ist, ändert sich der Sachverhalt. Da nämlich in *A* die Spannkraft keinesfalls mehr grösser sein kann, als das der dortigen Temperatur entsprechende Maximum beträgt, so wird daselbst bei 0^0 nur ein Druck von 4,6 mm herrschen können. Es muss also so lange von *B* nach *A* Wasserdampf hinüberströmen, bis in *B*, trotz der daselbst herrschenden Temperatur 100^0, nurmehr derselbe Druck 4,6 mm herrscht wie in *A*. Wir haben dann ein statisches Gleichgewicht.

In *B* besitzt also dann der Dampf nicht mehr das Maximum der Spannkraft, er ist also nicht mehr ein gesättigter, sondern ein ungesättigter oder überhitzter Dampf. Ein mit *B* communicirendes Manometer wird demnach denselben Druck anzeigen, wie er dem Maximum der Spannkraft für die Temperatur in *A* entspricht. Daraus leitet man sich leicht die allgemeine Regel ab: In zusammenhängenden Räumen mit ungleicher Temperatur haben die Dämpfe, nachdem sie ins Gleichgewicht des Druckes gekommen sind, diejenige Spannkraft, welche dem Maximum der Spannkraft für die Temperatur des kältesten Raumes entspricht.

Fig. 133.



Das Vorgetragene lässt sich leicht mit Hülfe des Apparates Fig. 133 experimentell bestätigen, wobei man statt des Wassers vortheilhaft Aether verwendet, da dessen Spannkraft bei niedrigen Temperaturen grösser ist, als beim Wasser. Zwei Glaskölbchen *a* und *b*, welche beide etwas Aether enthalten, sind durch eine Röhre *c* verbunden; durch den Kork, welcher *b* verschliesst, geht eine zweite abwärts gebogene Röhre *d*. Wenn man den Aether in *a* und *b* ins Kochen bringt (es geschieht am besten dadurch, dass man sie in heisses Wasser taucht), so entweichen die Dämpfe durch die Röhre *d* und nehmen die Luft aus dem Apparate mit fort. Ist das

erreicht, so taucht man das untere Ende der Röhre *d* in ein Gefäss mit Quecksilber und entfernt die Wärmequellen, welche den Aether ins Kochen gebracht hatten. Alsbald wird *a* und *b* bis auf die Temperatur der umgebenden Luft erkaltet sein, die Spannkraft der Dämpfe im Apparate nimmt dabei bis zu einer bestimmten Grenze ab, und das Quecksilber steigt demnach in der Röhre *d* bis zu einer bestimmten Höhe, welche von der Temperatur der umgebenden Luft abhängt. Taucht man nun die eine Kugel, etwa *a*, in Schnee, die andere aber in heisses Wasser, so steigt das Quecksilber in *d* alsbald ebenso hoch, als ob beide Kugeln dieselbe Erkaltung erfahren hätten [1]).

Ein Gefäss, welches in Folge seiner constant erhaltenen niedrigen Temperatur die Rolle des Kölbchens *a* spielt, wird im Allgemeinen ein Condensator genannt. Wir werden ihm später bei den Niederdruckdampfmaschinen noch einmal begegnen.

Aus dem obigen Satze folgt, dass bei Messungen der Spannkraft nach der statischen Methode kein Theil des Dampfraumes eine niedrigere Temperatur haben darf, als der Raum, dessen Temperatur gemessen wird, dagegen ist eine höhere Temperatur ohne Nachtheil. Damit erhält insbesondere der von Gay-Lussac und Régnault angewendete Apparat nach dem Schema der Fig. 115, S. 192 seine Berechtigung. Andererseits begreift man aber auch, dass bei der dynamischen Methode die tiefere Temperatur des Kühlraumes *D* und des Recipienten *G* in Fig. 129, S. 205 keinen erheblichen Fehler verursachen kann, wenn nur die Verbindungsröhren zwischen dem Kessel und *G* weit genug sind, um keine erhebliche Druckdifferenz aufkommen zu lassen. Immerhin ist es aber gewiss, dass die am Manometer gemessene Spannkraft etwas niedriger sein muss, als die im Kessel herrschende.

Spannkraft der gesättigten Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten. 49 Ueber diesen Gegenstand liegt ein ausserordentlich reiches Beobachtungsmaterial von älteren und jüngeren Physikern vor, aus dem wir nur einige Tabellen für die wichtigsten Substanzen als Repräsentanten hier aufnehmen können [2]).

Da nach dem Wasser wohl das Quecksilber für den Physiker die wichtigste Flüssigkeit ist, so theilen wir in nachfolgender Tabelle die diesbezüglich erhaltenen Resultate mit.

Die von Régnault nach der dynamischen Methode erhaltenen Zahlen sind für die niedrigeren Temperaturen ziemlich unsicher, weshalb neuere Messungen darüber angestellt wurden, die aber auch nicht

[1]) Da die Korke oft nicht dicht genug schliessen, ist es vortheilhafter den ganzen Apparat aus Glas verfertigt zu benutzen.

[2]) Eine vortreffliche Zusammenstellung des gesammten brauchbaren Zahlenmateriales über 122 verschiedene Körper findet sich von L. Graetz in Winkelmann's Handb. d. Phys., Bd. II, 2, S. 744. Eine Anzahl der wichtigeren Tensionstabellen enthält das Landolt-Börnstein'sche Tafelwerk auf S. 69 bis 75.

Spannkraft des gesättigten Quecksilberdampfes.

Temperatur	Régnault	Hagen	Hertz	Ramsay u. Young	Pfaundler
0	0,0200	0,015	0,00019	0,008	—
10	0,027	0,018	0,00050	0,015	für 15° 0,0008
20	0,037	0,021	0,0013	0,029	—
30	0,053	0,026	0,0020	0,052	—
40	0,077	0,033	0,0063	0,092	—
50	0,112	0,042	0,013	0,160	für 56,3° 0,0180
60	0,164	0,055	0,026	0,270	—
70	0,241	0,074	0,050	0,445	—
80	0,353	0,102	0,093	0,719	—
90	0,514	0,144	0,165	1,137	—
100	0,746	0,21	0,285	1,763	für 98,8° 0,2631
110	1,073	—	0,478	2,684	—
120	1,534	—	0,779	4,013	—
130	2,175	—	1,24	5,904	—
140	3,059	—	1,93	8,535	—
150	4,269	—	2,93	12,137	—
160	5,900	—	4,38	17,015	—
170	8,091	—	6,41	23,482	—
180	11,00	—	9,23	31,957	—
190	14,84	—	13,07	42,914	—
200	19,90	—	18,25	56,919	—
210	26,35	—	25,12	74,592	—
220	34,70	—	34,90	96,661	—
230	45,35	—	—	123,905	—
240	58,82	—	—	157,378	—
250	75,75	—	—	198,982	—
260	96,73	—	—	246,704	—
270	123,01	—	—	304,794	—
280	155,17	—	—	373,528	—
290	194,46	—	—	454,277	—
300	242,15	—	—	546,715	—
310	299,69	—	—	658,515	—
320	368,73	—	—	785,107	—
330	450,91	—	—	1495,60	—
340	548,35	—	—	2628,79	—
350	663,18	—	—	4327,14	—
360	797,74	—	—	6736,60	—
400	1587,96	—	—	—	—
440	2933,99	—	—	—	—
480	5072,43	—	—	—	—
520	8264,96	—	—	—	—

Temperatur	Aethylalkohol	Aethyläther	Essigsäure	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Benzol
	Ramsay u. Young			Régnault		
— 20	5,34	62,99	—	47,30	—	5,79
— 10	6,47	111,81	—	79,44	—	12,92
0	12,24	184,90	3,30	127,91	—	25,31
10	23,77	291,76	6,38	198,46	—	45,25
20	44,00	442,36	11,73	298,03	160,47	75,65
30	78,06	647,92	20,61	434,62	247,51	120,24
40	133,42	921,18	34,77	617,53	369,26	183,62
50	219,82	1276,11	56,56	857,07	535,05	271,37
60	350,2	1728,13	88,94	1164,51	755,44	390,10
70	540,9	2293,91	136,0	1552,09	1042,11	547,42
80	811,9	2991,40	202,3	2032,53	1407,64	751,86
90	1186,5	3839,71	293,7	2619,08	1865,22	1012,75
100	1692,3	4859,01	417,1	3325,15	2428,54	1340,05
110	2359,8	6070,38	580,8	4164,06	3110,99	1744,12
120	3223	7495,73	794,0	5148,79	3925,74	2235,44
130	4320	9157,42	1067,6	6291,60	4885,10	2824,35
140	5666	11078,2	1414,0	7603,96	6000,16	3520,73
150	7326	13281,0	1846,8	9095,94	7280,62	4333,71
160	9366	15788,1	2381,6	—	8734,20	5271,43
170	11856	18622,2	3035,2	—	—	6340,72
180	14763	21804,3	3826,4	—	—	—
190	18178	25355,1	4774,5	—	—	—
200	22164	—	5904,7	—	—	—
210	26821	—	7237,9	—	—	—
220	32097	—	8800,1	—	—	—

zu übereinstimmenden Zahlen geführt, doch aber gezeigt haben, dass die Régnault'schen Werthe zu gross sind.

Hagen[1]) beobachtete nach der statischen Methode, indem er den Standunterschied zweier Barometer beobachtete, deren unteres Niveau gemeinschaftlich war, deren eines auf 0°, das andere auf Temperaturen unter und über Null gebracht wurde. Die Resultate sind unten angeführt.

Mc. Leod erhielt aus Absorptionsversuchen noch kleinere Werthe als Hagen, ebenso Hertz[2]) nach einer manometrischen Methode, sowie Ramsay u. Young durch Extrapolation der bei höheren Temperaturen erhaltenen Daten. Der Verfasser selbst hat jüngst nach einer Absorptionsmethode innerhalb des Intervalls 0° bis 100° Werthe er-

[1]) Wiedem. Ann., Bd. XVI, S. 610, 1882.
[2]) Wiedem. Ann., Bd. XVII, S. 193, 1882.

halten, die mit denen von Hertz[1]) sehr nahe übereinstimmen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Temperatur	Tension des Quecksilberdampfes nach		
	Hagen	Hertz	Pfaundler
15,0	0,0195	0,00082	0,00081
56,3	0,0485	0,0200	0,0180
98,8	0,2000	0,2672	0,2631

Unter den übrigen untersuchten Flüssigkeiten haben wir in der nachstehenden Tafel einige der häufigst gebrauchten aufgeführt.

Nachdem schon Régnault bemerkt hatte, dass in seiner Formel

$$\log p = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

das dritte Glied wegen Kleinheit fortgelassen werden kann und dass sich die Constante β für die verschiedenen Flüssigkeiten als gleich gross (im Mittel = 0,9932) ergab, versuchten Bartoli u. Stracciati[2]) an 156 bis dahin bekannten Beobachtungsreihen die Formel:

$$\log p = a + b \,.\, 0{,}9932^t$$

und fanden sie in der That gut anwendbar. Die von diesen Autoren gegebene Zusammenstellung der Constanten a und b für 30 Flüssigkeiten ersetzt daher ebenso viele ausführliche Tabellen[3]). Wir geben hier einen Auszug aus derselben:

Substanz	Beobachter	Temperaturintervall	a	b
Aethyläther . . .	Régnault	— 20 bis + 110	5,15927	—2,89245
Schwefelkohlenstoff	„	— 10 „ + 110	4,97152	—2,86549
Chloroform	„	+ 20 „ + 140	5,01424	—3,21624
Aethylalkohol . . .	„	+ 20 „ + 140	5,39940	—4,29601
Aceton	„	+ 30 „ + 130	5,08286	—3,23342
Essigsäureanhydrid	Kahlbaum	+ 45 „ + 136	4,802625	—4,874263
Anilin	Ramsay u. Young	+ 150 „ + 185	4,4966724	—5,6912880
Ameisensäure . . .	Landolt	+ 10 „ + 100	4,7908222	—3,7765617
Amylalkohol . . .	Grassi	+ 67 „ + 127	5,0209442	—5,2450660

[1]) Wiedem. Ann., Jubelband.
[2]) Bartoli u. Stracciati, Atti Acc. di Catania [4] 2, p. 1, 1889/90.
[3]) Diese Zusammenstellung findet sich in Winkelmann's Handb. d. Phys. Bd. II, 2, S. 734.

Formeln von Dalton, Dühring, Ramsay u. Young über die Beziehungen der Siedepunkte verschiedener Flüssigkeiten. Verhalten von Gemischen. 50 Dalton[1]) hat seinerzeit die Regel ausgesprochen, dass die Spannkräfte verschiedener Flüssigkeiten in gleichem Temperaturabstande von ihrem Siedepunkte gleich gross seien. Allein diese Regel ist, sowie eine noch ältere von Betancourt, wonach die Spannkräfte zweier Flüssigkeiten bei allen Temperaturen einander proportional sein sollten, nicht allgemein richtig. Dalton's Regel trifft jedoch, wie neuerdings Landolt nachgewiesen, annäherungsweise für sogenannte homologe Körper zu. So z. B. ist die Spannkraft der Dämpfe bei Temperaturen, die 10^0 unter dem Siedepunkte der betreffenden Flüssigkeiten liegen, bei Ameisensäure 558 mm, bei Essigsäure 550 mm, bei Propionsäure 540 mm, bei Buttersäure 557 mm, bei Valeriansäure 561 mm.

Dühring[2]) hat eine abgeänderte Form des Dalton'schen Gesetzes aufgestellt, welche sich in vielen Fällen bewährt hat. Sind ϑ' und t' die Siedetemperaturen zweier Substanzen beim Normaldruck, ϑ und t bei einem anderen Drucke, so gilt nach Dühring

$$\frac{\vartheta - \vartheta'}{t - t'} = q,$$

wo q eine Constante ist, welche der specifische Factor heisst.

Bezieht man die Temperaturen t und t' auf Wasser, so erhält man für q Werthe zwischen 0,522 und 2,292, für $q = 1$ ginge die Dühring'sche Formel in die Dalton'sche über.

Ramsay u. Young[3]) haben die noch allgemeiner sich bestätigende Formel aufgefunden:

$$\frac{\vartheta'}{t'} - \frac{\vartheta}{t} = c\,(t' - t),$$

worin die Buchstaben die obige Bedeutung haben und c eine meist sehr kleine Constante ist.

Für $c = 0$ erhält man

$$\frac{\vartheta'}{t'} = \frac{\vartheta}{t}, \text{ also auch } \frac{\vartheta' - \vartheta}{t' - t} = \frac{\vartheta}{t} = q,$$

also die Dühring'sche Formel. Auf eine von Van der Waals aufgestellte Gesetzmässigkeit (Theorie der übereinstimmenden Zustände) können wir an dieser Stelle nicht eingehen.

Die Spannkräfte der Gemische zweier Flüssigkeiten hängen von dem Umstande ab, ob sich die Flüssigkeiten gar nicht gegenseitig lösen (z. B. Wasser und Schwefelkohlenstoff), oder ob sie nur eine begrenzte Löslichkeit haben (Wasser und Aether), oder ob

[1]) Gilbert's Ann., Bd. XV.

[2]) Dühring, Rationelle Grundgesetze . . . S. 20, 1878.

[3]) Ramsay u. Young, Phil. Mag. [5], p. 33; 22, p. 37, 1886.

sie sich endlich in allen Verhältnissen lösen (Wasser und Alkohol). Im ersten Falle ist die Spannkraft gleich der Summe der Spannkräfte der Bestandtheile, im zweiten Falle ist sie gleich oder nur wenig kleiner wie die der flüchtigeren Flüssigkeit, im letzten Falle ist sie zwischen den Spannkräften beider Bestandtheile liegend. Nähere Untersuchungen hierüber sind von Magnus, Régnault und insbesondere von Wüllner[1]) angestellt.

51 **Spannkraft gesättigter Dämpfe im gashaltigen Raume; Dalton's Gesetz.** Wenn ein Raum bereits Luft oder ein anderes Gas enthält und man bringt in denselben eine verdampfende Flüssigkeit, so gesellt sich zu dem Gas der gebildete Dampf. Es fragt sich nun, welchen Druck das Gemenge zeigen wird.

Dalton stellte hierüber das Gesetz auf, dass die Spannkraft des Gemenges gleich der Summe der Spannkräfte des Gases und des Dampfes sei. Man kann daher auch sagen, der gesättigte Dampf erlangt im gaserfüllten Raume dasselbe Maximum der Spannkraft, wie im leeren Raume. Um Dalton's Versuchsweise nachzuahmen, fülle man eine Torricelli'sche Röhre, Fig. 109, S. 188, bis auf ein kleines Volum mit Quecksilber und tauche sie in das Quecksilber des Gefässes ab, so wird die in dem oberen Theile der Röhre aufsteigende Luftblase, eine Länge l der Röhre ausfüllend, eine Spannkraft b ausüben, indem sie die Quecksilbersäule im Rohre so weit niederdrückt, dass ihre Höhe noch $h - b$ ist, wenn h den gerade herrschenden Barometerstand bezeichnet.

Lässt man jetzt noch einige Tropfen Aether in dem Rohre aufsteigen, so wird die Quecksilbersäule noch mehr deprimirt, und zwar wächst die Depression derselben nach und nach, ein Beweis, dass die Aetherdämpfe in dem lufterfüllten Raume nicht momentan das Maximum ihrer Spannkraft erreichen wie im Vacuum.

Endlich erreicht die Spannkraft der Aetherdämpfe im lufterfüllten Raume des Barometerrohres den Grenzwerth p, welcher dem der Temperatur entsprechenden Maximum der Spannkraft der Aetherdämpfe im Vacuum gleich ist, so dass die Höhe der Quecksilbersäule nur noch $h - b - p$ beträgt, wenn man das Rohr so weit niederdrückt, dass das Gemenge von Luft und Dampf in dem oberen Theile derselben abermals die Länge l einnimmt.

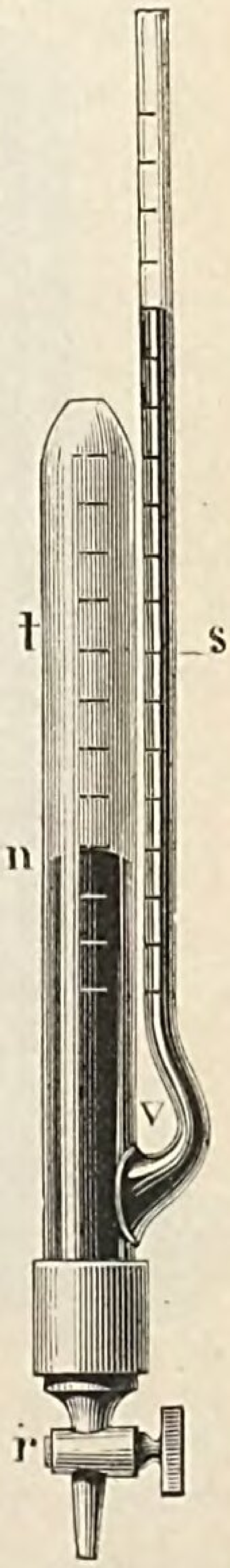
Es befinde sich z. B. bei einer Temperatur von 10^0 C. in dem oberen Theile des Torricelli'schen Rohres so viel Luft, dass sie bei einer Spannkraft von 152 mm noch eine Länge von 25 mm einnimmt; man bringe alsdann einige Tropfen Aether in das Rohr, so wird die Spannkraft des im oberen Theile des Rohres sich bildenden Luft- und Dampfgemenges nach mehreren Stunden so gross werden, dass es, die

[1]) Pogg. Ann., Bd. CXXIX.

Länge von 25 mm einnehmend, eine Depression der Quecksilbersäule von 152 + 291,8 = 443,8 (siehe Tabelle auf S. 217) bewirkt, dass also die Höhe der Quecksilbersäule nur noch 317,2 mm beträgt, wenn der Barometerstand gerade 760 mm ist.

Diese Art des Versuches ist jedoch nur für Luft von geringer Tension beweisend; dass sich aber auch in einem Raume, welcher mit Luft von atmosphärischer Dichtigkeit gefüllt ist, vollkommen ebenso viel Dampf bildet, als ob der Raum leer wäre, lässt sich mit dem von Gay-Lussac stammenden Apparate Fig. 134 zeigen. *t* ist eine weite graduirte Glasröhre, welche mit ihrem offenen Ende in eine eiserne, mit einem eisernen Hahn *r* versehene Fassung eingekittet ist. An die Röhre *t* ist seitlich eine engere, gleichfalls graduirte Glasröhre *s* angelöthet, wie man in der Figur sieht. Nachdem der ganze Apparat mit Quecksilber gefüllt worden ist, wird der Hahn *r* geöffnet. In dem Maasse nun, in welchem hier Quecksilber ausläuft, sinkt das Niveau desselben in der Röhre *s* allmälig bis *v*, und von dem Augenblicke an werden bei fortdauerndem Ausfliessen des Quecksilbers durch *s* Luftblasen bei *v* in die Röhre *t* eindringen.

Fig. 134.



Auf diese Weise wird die Röhre *t* ungefähr zur Hälfte mit Luft gefüllt; damit aber diese durch die Röhre *s* eindringende Luft vollkommen trocken sei, muss man am oberen Ende von *s* ein Chlorcalciumrohr befestigen, so dass alle in den Apparat eintretende Luft erst durch dieses hindurchstreichen muss.

Nachdem so der obere Theil von *t* mit trockener Luft gefüllt ist, wird *r* geschlossen und in *s* so viel Quecksilber nachgefüllt, dass es in beiden Röhren gleich hoch steht, dass also die in *t* eingeschlossene Luft gerade unter dem Drucke der Atmosphäre steht.

Nachdem man sich nun den Theilstrich gemerkt hat, bis zu welchem das Quecksilber gerade in *t* steht (wir wollen ihn mit *n* bezeichnen), bringt man einige Tropfen Wasser in die Röhre *s* und öffnet den Hahn *r* so lange, bis etwas von diesem Wasser in das Rohr *t* eingedrungen ist.

Nachdem nun der Apparat so lange gestanden hat, dass die Spannkraft der Wasserdämpfe im oberen Theile des Rohres *t* ihr Maximum erreicht hat, muss man in das Rohr *s* eine Quantität Quecksilber nachgiessen, um zu bewirken, dass sein Spiegel im Rohre *t* wieder bei *n* steht. Es wird dies der Fall sein, wenn die Höhe, um welche sich die Quecksilbersäule im Rohre *s* über den Punkt *n* erhebt, gleich ist der Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes, wie dieselbe in der Tabelle auf S. 205 für die herrschende Temperatur angegeben ist.

Für eine Temperatur von 20° C. wird also die Höhe dieser Quecksilbersäule 17,39 mm betragen.

Statt des Wassers kann man zu dem Versuche mit dem Apparate Fig. 134 auch Weingeist oder Aether anwenden.

Régnault hat mittelst eines Apparates, der sich von dem in Fig. 126 (S. 199) abgebildeten nur dadurch unterschied, dass statt des Barometerrohres *b* ein zweischenkliges Manometer angewendet wurde,

Fig. 135.

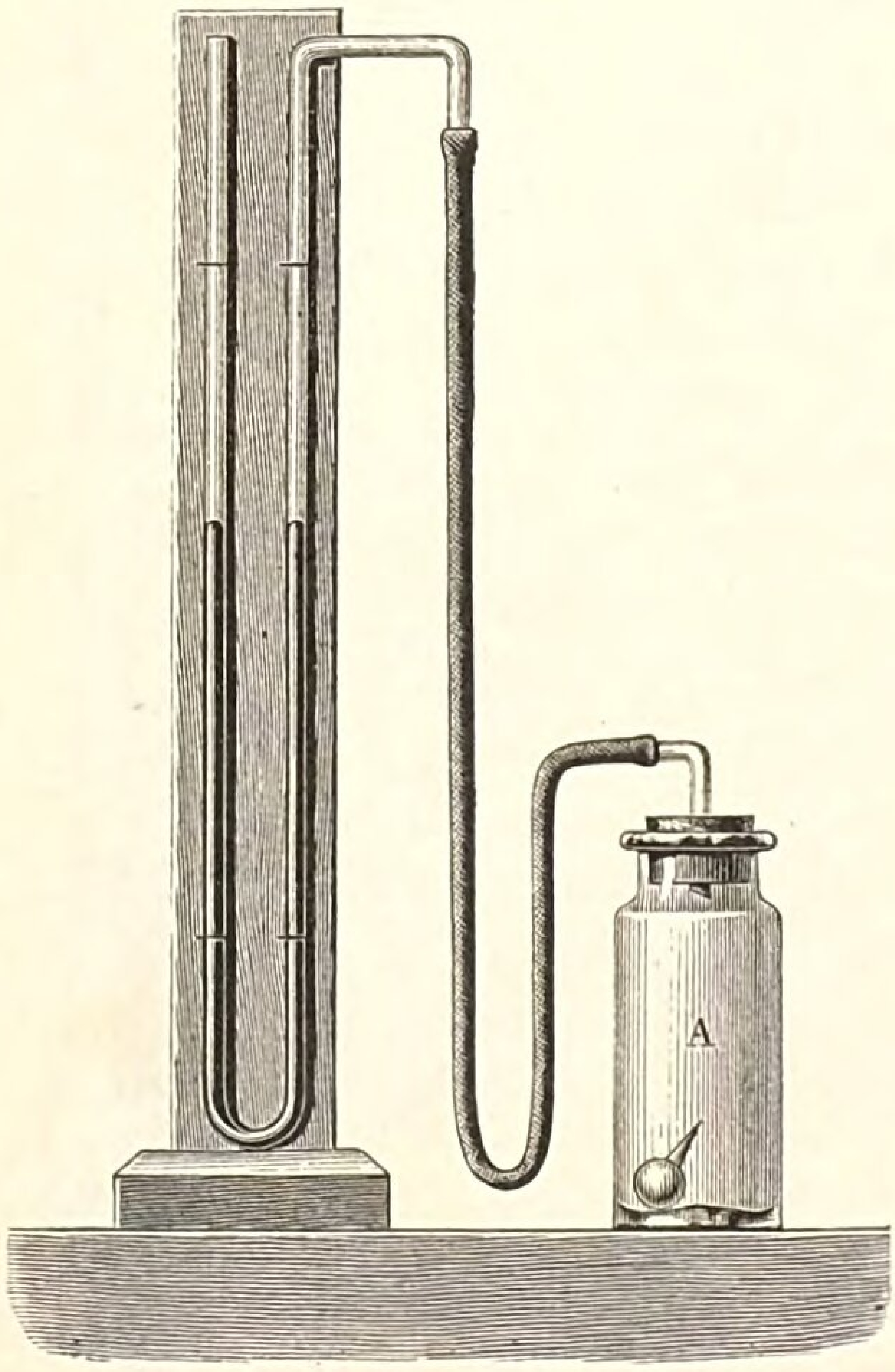
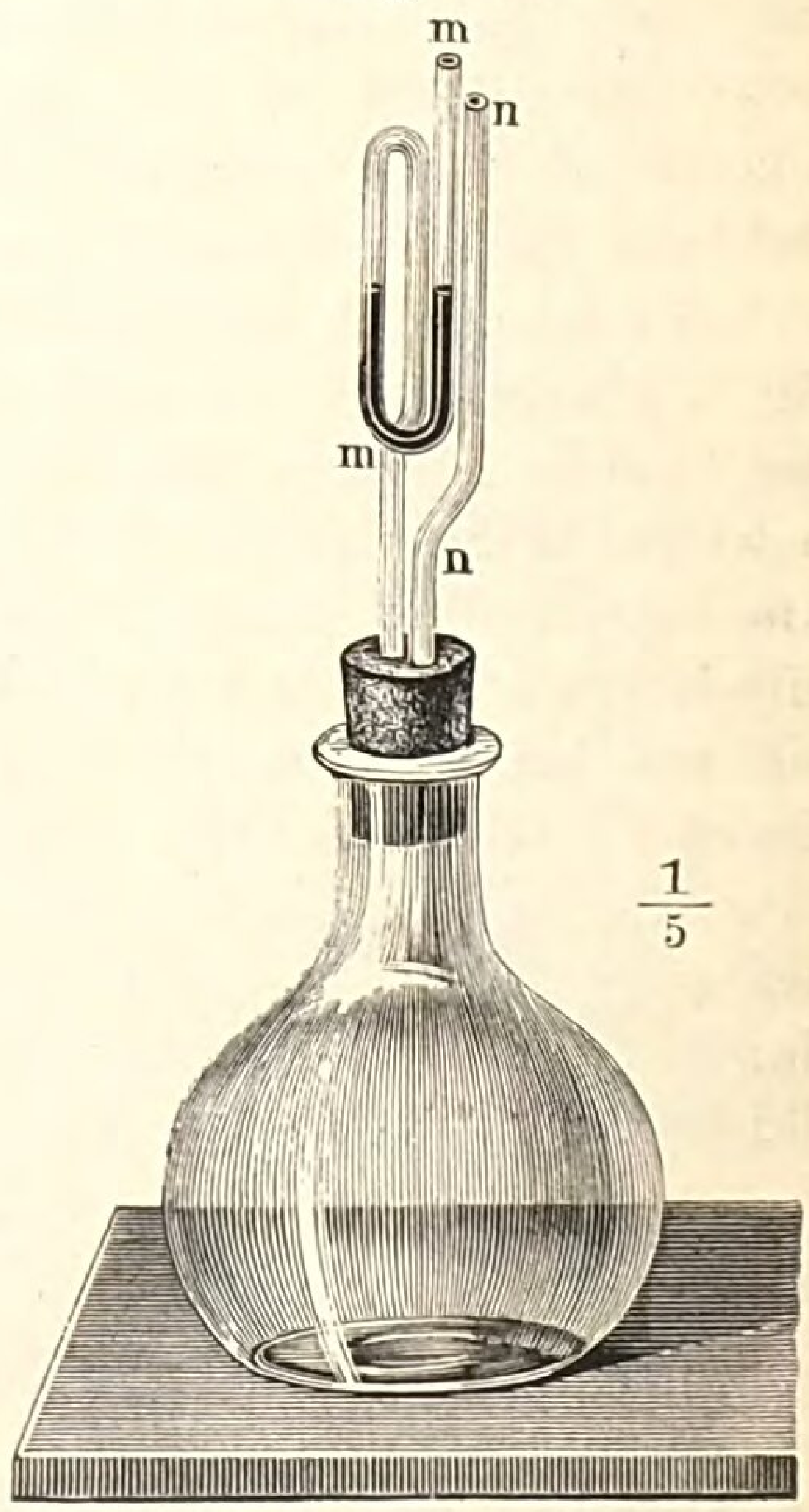


Fig. 136.



das Dalton'sche Gesetz einer genauen Prüfung unterzogen. Er bestimmte die Spannung des im Ballon eingeschlossenen trockenen Gases und dann nach dem Zersprengen des Kügelchens die Spannung des Gases sammt dem Wasserdampfe.

Dabei stellte sich heraus, dass die Spannkraft des Dampfes im gaserfüllten Raum stets um eine Kleinigkeit geringer war, als im gasleeren Raume. Viel auffallender zeigte sich diese Differenz bei flüchtigeren Flüssigkeiten. Während sie beim Wasserdampfe nur ungefähr 0,6 mm betrug, erreichte sie beim Aetherdampfe bis zu 36 mm. Nach Régnault's Erklärung, welche durch anderweitige Versuche von Herwig[1]) gestützt wird, kommt dies daher, dass die Gefässwände auf ihrer Oberfläche Dampf verdichten, welcher im gaserfüllten Raume nicht rasch genug erneuert wird. Im gasleeren Raume zeigt sich

[1]) Pogg. Ann., Bd. CXXXVII.

dieser Einfluss nach Herwig zwar auch, aber in geringerem Grade. Da der verdichtete Dampf immer wieder abfliesst, so erneuert sich die verdichtende Fläche und es kommt so zu einer fortwährenden Destillation.

Wenn es sich nur um Vorlesungsversuche handelt, so kann man Régnault's Versuchsanordnung nach Babo in der Weise vereinfachen, wie dies Fig. 135 zeigt. Der Aether wird in ein dünnwandiges Glaskügelchen von 10 bis 15 mm Durchmesser eingeschmolzen, dieses in das Glasgefäss *A* gebracht und nach der Verbindung mit dem Manometer der Druck der Luft abgelesen. Nach dem Zerschellen des Kügelchens steigt langsam das Manometer und die endliche Ablesung giebt die Spannkraft des Gemenges aus Luft und Dampf.

Sehr einfach lässt sich diese Erscheinung auch mit Hülfe des Fig. 136 dargestellten, von Frick angegebenen Apparates nachweisen. Das Gefäss *A* ist durch einen wohl schliessenden Kork verschlossen, in welchem zwei Glasröhren *mm* und *nn* stecken, von denen die eine *mm* so gebogen ist, dass sie als Manometer dienen kann. Nachdem mittelst eines Chlorcalciumrohres und einer Luftpumpe das Gefäss *A* mit vollkommen trockener Luft gefüllt ist, wird eine entsprechende Menge Quecksilber in das Manometerrohr *mm* gegossen, durch das Rohr *nn* einige Tropfen Wasser in das Gefäss eingebracht und sobald dies geschehen, ist das Rohr *nn* luftdicht verschlossen. Alsbald beginnt das Manometer zu steigen und so die Spannkraft des in *A* sich bildenden Dampfes anzuzeigen.

Wenn es sich nicht um genaue Messung handelt, kann man bei Anwendung von Weingeist anstatt des Wassers die Austrocknung des Gefässes *A* unterlassen.

Taucht man eine oben geschlossene Glasröhre, ohne sie dabei mit der Hand zu erwärmen, mit der Mündung in Aether, so entweicht sofort ein Theil der Luft durch den Aether, weil der hinzutretende Aetherdampf das Gasvolum vermehrt.

Normale Siedepunkte der Flüssigkeiten und Bestimmung derselben. 52 Unter dem normalen Siedepunkte einer Flüssigkeit versteht man, wie bereits bemerkt, jene Temperatur, bei welcher das Maximum der Spannkraft ihrer Dämpfe 760 mm beträgt. Mit dieser Definition stimmt im normalen Falle die andere überein, es sei diejenige Temperatur, welche die Flüssigkeit oder besser ihr Dampf besitzt, wenn sie unter einem Drucke von 760 mm siedet.

Um den normalen Siedepunkt einer Flüssigkeit zu ermitteln, kann man den Apparat Fig. 137 (a. f. S.) benutzen. Wenn nur geringe Flüssigkeitsmengen zu Gebote stehen, kann man denselben auch durch den Fig. 138 abgebildeten Apparat ersetzen oder auch durch den Fig. 139, wenn man die Flüssigkeit wieder gewinnen will.

Fig. 137.

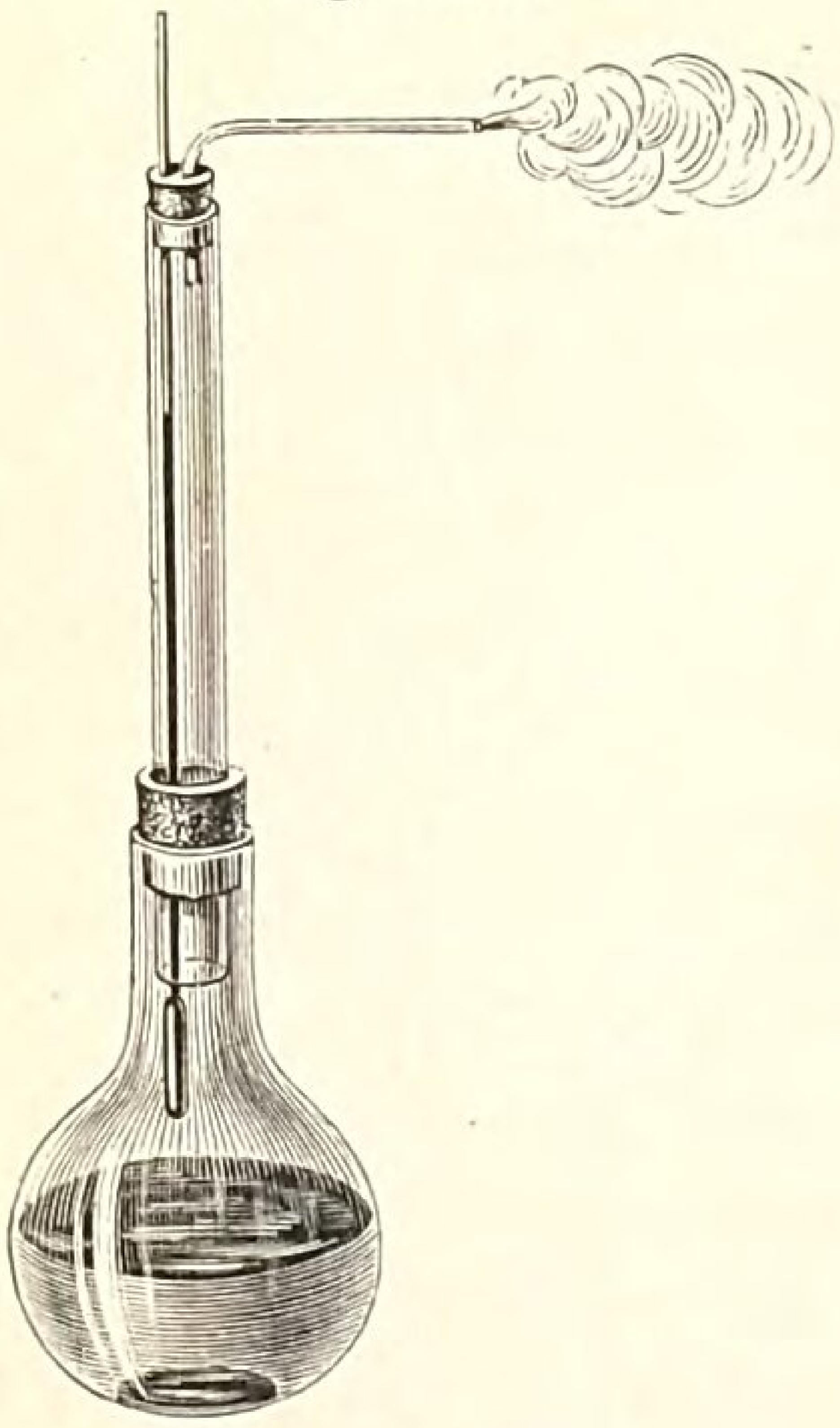


Fig. 138.

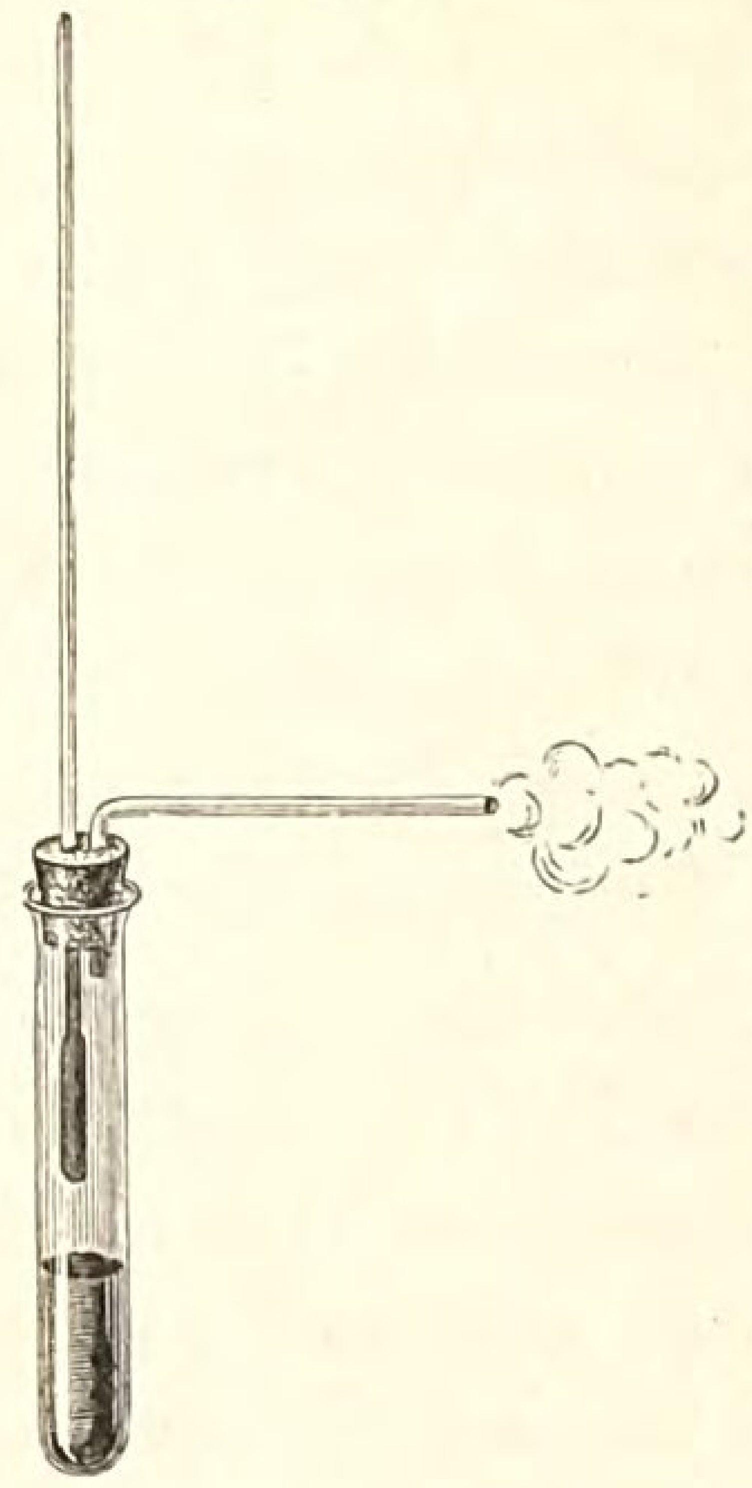
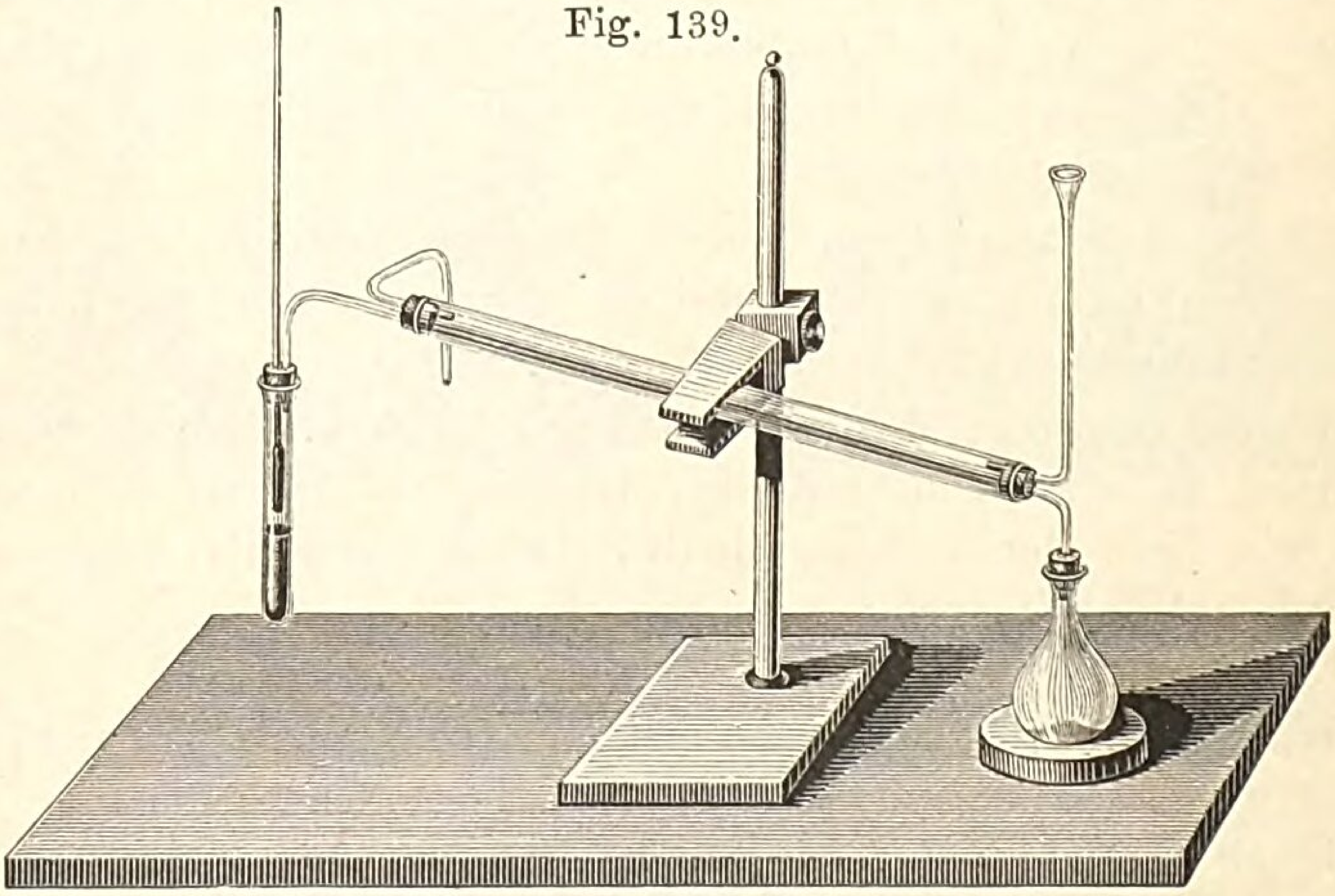


Fig. 139.



Wenn, wie meistens der Fall sein dürfte, der Luftdruck während des Siedens unter 760 mm beträgt, so erhält man den Siedepunkt zu niedrig. Man muss daher entweder den Druck künstlich erhöhen, oder eine Correction anbringen. Das letztere erfordert aber die Kenntniss des Gesetzes, nach welchem sich der Siedepunkt mit dem Drucke ändert. Ist dieses nicht bekannt, so muss man wenigstens aus zwei Siedepunktsbestimmungen bei verschiedenem Drucke die Siedetemperatur für 760 mm interpoliren, indem man die Temperaturänderungen den Druckänderungen proportional setzt. Wo auch dies nicht thunlich ist, kann man, falls der vorhandene Druck nicht zu sehr vom normalen differirt, nach Crafts von der Regel Gebrauch machen, dass die Aenderung des Siedepunktes pro Millimeter Druck bei allen Substanzen nahe proportional der absoluten Höhe des Siedepunktes ist. Ist also t die angenähert bestimmte Siedetemperatur in Celsiusgraden und H der vorhandene Luftdruck, so ist die zu addirende Correction

$$C = c\,(t + 273)\,(760 - H),$$

worin c eine Constante ist, welche für die meisten Flüssigkeiten zwischen

0,00010 und 0,00013 beträgt und im Mittel = 0,00011 gesetzt werden kann.

Die Angaben verschiedener Beobachter über die Siedepunkte der Flüssigkeiten variiren selbst bei häufig vorkommenden und wichtigen Substanzen ebenso sehr wie die Schmelzpunkte. Dies kommt theils daher, dass nicht immer beim Normaldruck 760 mm beobachtet wurde, theils insbesondere daher, dass die Substanzen nicht ganz rein waren oder während des Siedens Zersetzung erlitten, endlich von der Nichtübereinstimmung der angewendeten Thermometer. Wir geben nachfolgend eine revidirte Tabelle einiger Siedepunkte.

Tabelle der Siedepunkte einiger wichtigen Substanzen.

Die mit * bezeichneten Zahlen sind zu Thermometeraichungen etc. verwendbar.

Substanz	Siedepunkt	Substanz	Siedepunkt
Aceton	56,53	Phenol	188,3
Aethyläther (Régnault)	34,87	Phosphor	287
Aethylalkohol (absoluter)	78,4	Quecksilber (Régnault)	358,5
Aldehyd	20,8 bis 21,8	„ (Crafts)	357
Ameisensäure	100,6	„ (Callendar und Griffiths)	356,7*
Amylalkohol (normaler)	137		
Ammoniak (wasserfrei)	— 38,5	Salpetersäureanhydrid	45 bis 50
Antimon	über 1437	Salpetersäuremonohydrat	86
Anilin	184,1*	Sauerstoff (Wroblewski)	— 181,5 (bei 740 mm)
Benzol	80,36		
Blei	zwischen 1450 u. 1600	„ (Olszewski)	— 182,5 (bei 760 mm)
Brom	63,0	„ (Holborn u. Wien)	— 182,3 (bei 760 mm*)
Buttersäure	162,5		
Cadmium	763 bis 772	Schwefel (Callendar und Griffiths)	444,5*
Chlor	— 33,6		
Chloräthyl	11 bis 12,5	Schwefelkohlenstoff	46,04
Chlorkohlenstoff	76,74	Schwefelsäureanhydrid	46
Chloroform	61,2	Schwefelsäuremonohydrat	317,35
Cyan	— 20,7	Schwefelsäurebihydrat	228,10
Essigsäure	118,1	Schwefliges Säureanhydrid	— 10,08
Glycerin	290	Selen (Troost)	664 bis 666
Jod	über 200	Stickoxydul	— 87,2
Kalium	719 bis 731	Stickstoff (Olszewski)	— 194,4
Kohlensäure	— 78	Terpentinöl	157
Luft (Holborn u. Wien)	— 189,1 bis — 184,8	Toluol	110
		Zink nach Troost 1882	942
Magnesium	gegen 1100	„ „ Violle 1882	930
Methylalkohol	66	„ „ Barus 1892	927 bis 931*
Natrium	861 bis 954	Zinn	1450 „ 1600
Naphtalin	217,9*	Zinnchlorür	606*

53 **Abnorme Erscheinungen beim Sieden, Siedeverzug, Leidenfrost'sches Phänomen.** Nicht immer siedet eine Flüssigkeit genau bei jener Temperatur, bei welcher ihr Dampf den Atmosphärendruck überwinden kann. Man beobachtet vielmehr oft, insbesondere in Gefässen aus Glas oder Porcellan, eine Verzögerung des Siedens. Die Temperatur steigt dann allmälig etwas höher als der Siedepunkt, und das Sieden tritt dann stossweise oder gar explosionsartig ein. Unmittelbar nachher ist die Temperatur auf den normalen Siedepunkt gesunken, um nun wieder anzusteigen. Solche „Siedeverzüge" oder „Ueberhitzungen" werden verhindert durch alle jene Mittel, welche eine wenn auch noch so geringe Zufuhr von Gasblasen ins Innere der Flüssigkeit bewirken. Eingetauchte feste, insbesondere poröse Körper, Platindraht, Sand, Kohlenstückchen, Holzspäne, wirken nur durch die adhärirende Luft, welche frei wird, denn sie hören nach einiger Zeit zu wirken auf, werden aber wieder wirksam, wenn sie eine Zeit lang an der Luft gelegen haben. Ausgeglühter Platindraht ist unwirksam. Einleiten eines Luftstromes, Gasentwickelung durch Elektrolyse, heben am sichersten den Siedeverzug auf. Befördert wird der Siedeverzug durch vorausgegangenes längeres Sieden, bis alle absorbirte Luft ausgetrieben ist, durch Anwendung solcher Glasgefässe, in welchen zuvor durch Kochen mit Schwefelsäure allfällige Rauhigkeiten entfernt wurden, durch Verminderung des Druckes und langsame Zuführung der Wärme.

Es hat den Anschein, als ob das Sieden überhaupt nur beim Vorhandensein einer kleinen Gas- oder Dampfmenge innerhalb der Flüssigkeit vor sich gehen könne. Es ist dies auch nicht schwierig zu erklären. Das erste Flüssigkeitsmolecül, das in Dampfzustand übergehen soll, hat nicht allein den auf der Flüssigkeit lastenden Druck incl. des hydrostatischen Druckes, sondern auch noch die Cohäsion der Flüssigkeitsmolecüle unter einander zu überwinden. Ist aber einmal innerhalb der Flüssigkeit eine Gas- oder Dampfblase vorhanden, so verdampft die Flüssigkeit von der Oberfläche dieser Blase nach innen ebenso, wie an ihrer freien Oberfläche nach aussen. So lange die Spannkraft dieses so gebildeten Dampfes kleiner ist, als der äussere Druck, wird er immer wieder condensirt. Die Dampfblase kann daher erst dann zunehmen und aufsteigen, wenn ihre Expansivkraft etwas grösser ist, als der äussere Druck. Erhitzt man eine Stelle des Bodens des Siedegefässes durch eine intensiv heisse Flamme, so steigt an den zunächst anliegenden Flüssigkeitstheilchen die Temperatur rasch erheblich über den Siedepunkt und erzwingt daselbst die Bildung einer Dampfblase, bevor noch in der darüber stehenden Flüssigkeit die Ueberhitzung eine weitere Ausbreitung gefunden hat. Durch Aufnahme weiterer Dampfmolecüle wird die beginnende Ueberhitzung aufgehoben und das Sieden erfolgt ruhig. Erwärmt man aber nur allmälig, etwa durch Eintauchen des Siedegefässes in eine um wenige Grade heissere

Flüssigkeit, oder bringt man die erwärmte Flüssigkeit allmälig unter geringeren Druck, so können grössere Mengen derselben gleichzeitig in den überhitzten Zustand gerathen; wenn dann die erste Dampfblase entsteht, so löst dieselbe in der ganzen Masse die Dampfbildung aus, das Sieden erfolgt stossweise oder explosionsartig. So erklärt sich auch, warum in gut Wärme leitenden Metallgefässen die Ueberhitzung weniger leicht eintritt, als in den schlecht leitenden Glas- oder Porcellangefässen.

Luftfreies und in luftleeren Röhren enthaltenes Wasser kommt erst bei sehr hohen Temperaturen ins Sieden. Donney erwärmte einen Wasserhammer (das ist eine luftleere, mit ausgekochtem Wasser theilweise gefüllte, zugeschmolzene Glasröhre) bis auf 150^0, ohne dass das Wasser ins Kochen gerieth, welches sich aber nun explosionsartig einstellte und das Glasgefäss zertrümmerte.

Nach Dufour kann eine Flüssigkeit weit über den normalen Siedepunkt erwärmt werden, ohne ins Sieden zu gerathen, wenn sie ringsum von einer anderen Flüssigkeit umgeben ist. Wird Wasser tropfenweise zu 105 bis 110^0 heissem Leinöl gesetzt, so fallen die Wassertropfen langsam durch das Oel, ohne Dampfbildung zu zeigen, welche erst und zwar lebhaft eintritt, wenn der Tropfen mit dem Boden des Gefässes in Berührung kommt. Durch Zusatz von etwas fettem Oel zu Nelkenöl lässt sich eine Flüssigkeit erhalten, in welcher Wasserkugeln von 1 bis 10 mm Durchmesser frei schweben. Bei vorsichtigem Erwärmen kann die Temperatur auf 120 bis 170^0 gesteigert werden, ohne dass die Wasserkugeln ins Kochen kommen. Dies tritt aber mit Heftigkeit ein, sobald ein solcher überhitzter Wassertropfen mit einem festen Körper, etwa mit einem Glas- oder Holzstabe, in Berührung kommt.

In ähnlicher Weise lässt sich Chloroform (für sich allein bei 61^0 siedend) in passend concentrirter Chlorzinklösung auf 90 bis 100^0 erwärmen, ohne ins Sieden zu gerathen.

Diese Erscheinungen haben eine gewisse Analogie mit der Unterkühlung, welche ja auch bei Flüssigkeitstropfen, die in anderer Flüssigkeit schweben, am auffallendsten zu beobachten ist (§. 36).

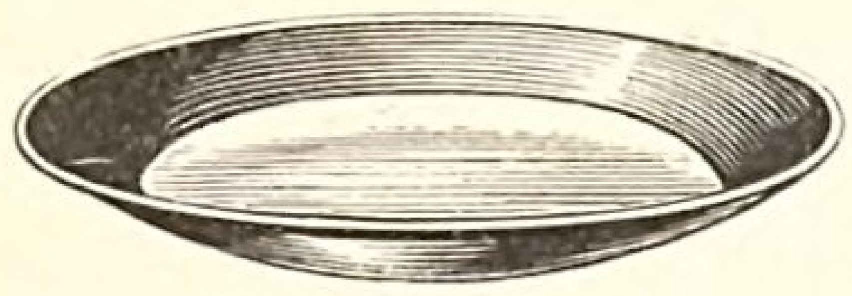
Die Siedeverzüge sind oft der Grund unrichtiger Siedepunktsbestimmungen. Man hat deshalb bei diesen durch die angegebenen Mittel jene Fehlerquelle zu vermeiden. Bei allen jenen Flüssigkeiten, welche durch das Verdampfen nicht ihre Zusammensetzung ändern, ist es deshalb vorzuziehen, das Thermometergefäss nicht in die Flüssigkeit, sondern nur in ihren Dampf zu tauchen.

Eine andere Abnormität ist unter dem Namen des Leidenfrost'schen Phänomens bekannt.

Die meisten Flüssigkeiten zeigen, mit genügend heissen Metallen in Berührung gebracht, die eigenthümliche Erscheinung, dass sie nicht zum eigentlichen Sieden kommen. Man kann den Versuch leicht an-

stellen, wenn man eine blanke Metallschale (von Silber, Kupfer oder Platin) über einem Gasbrenner bis zum Rothglühen erhitzt und dann mittelst einer Pipette einige Tropfen Wasser in die glühende Schale laufen lässt. Die Flüssigkeit rundet sich ab, wie Quecksilber in einem Glasgefässe, Fig. 140; sie nimmt eine rasche schwingende Bewegung an, ohne ins Kochen zu kommen; auch verliert sie nur langsam an Volum. Wenn die Flamme des Brenners gross genug ist, um ein lebhaftes Glühen der Metallschale zu erhalten, so kann man nach und nach eine ziemlich beträchtliche Menge (heissen) Wassers in die Schale giessen, ohne dass es ins Sieden kommt. Wenn man aber die Flamme unter der Schale auslöscht und diese etwas erkalten lässt, so beginnt das Wasser plötzlich mit der grössten Heftigkeit zu kochen, so dass es nach allen Richtungen hin fortgeschleudert wird. Diese Erscheinung wurde zuerst von Leidenfrost beobachtet, daher der Name des Leidenfrost'schen Tropfens.

Fig. 140.



Die Ursache dieses sonderbaren Phänomens ist wohl keine andere, als dass das glühende Metall vom Wasser nicht benetzt wird, dass also die Berührung zwischen dem heissen Metall und der Flüssigkeit nicht innig genug ist, um einen merklichen Uebergang der Wärme vom Metall zum Wasser zu gestatten. Bei abnehmender Hitze stellt sich die Benetzung wieder her, daher die heftige plötzliche Dampfbildung.

Auch unter anderen Umständen, bei beträchtlicheren Massen, ist diese Erscheinung beobachtet worden, z. B. im Papin'schen Topfe und in Kesseln von Dampfmaschinen; sie ist die Ursache gefährlicher Explosionen. Wenn nämlich die Oberfläche des Wassers in einem Dampfkessel so weit gesunken ist, dass ein Theil der Feuerfläche nicht mehr mit Wasser in Berührung ist, so kann das Metall an dieser Stelle glühend werden. Dadurch sind die Bedingungen zum Leidenfrost'schen Phänomen gegeben; einige Zeit bleibt das Wasser mit der glühenden Fläche in Berührung, ohne hier zu kochen; nachdem aber die Kesselwände sich etwas abgekühlt haben, beginnt auf einmal die Dampfbildung mit solcher Heftigkeit, dass die Dämpfe nicht einmal durch das geöffnete Sicherheitsventil schnell genug entweichen können; es erfolgt eine Explosion.

Man kann dieses Experiment im Kleinen mittelst eines recht dickwandigen Kolbens aus Kupfer von ungefähr 6 cm Durchmesser (Fig. 141) zeigen. Nachdem man denselben am Boden nahe zum Glühen erhitzt hat, träufelt man vorsichtig siedendheisses Wasser hinein, bedeckt die Mündung lose mit einem durchbohrten Pfropfen und entfernt die Flamme. Nach einiger Zeit erfolgt plötzlich eine explosive Dampfbildung, welche den Pfropfen wegschleudert.

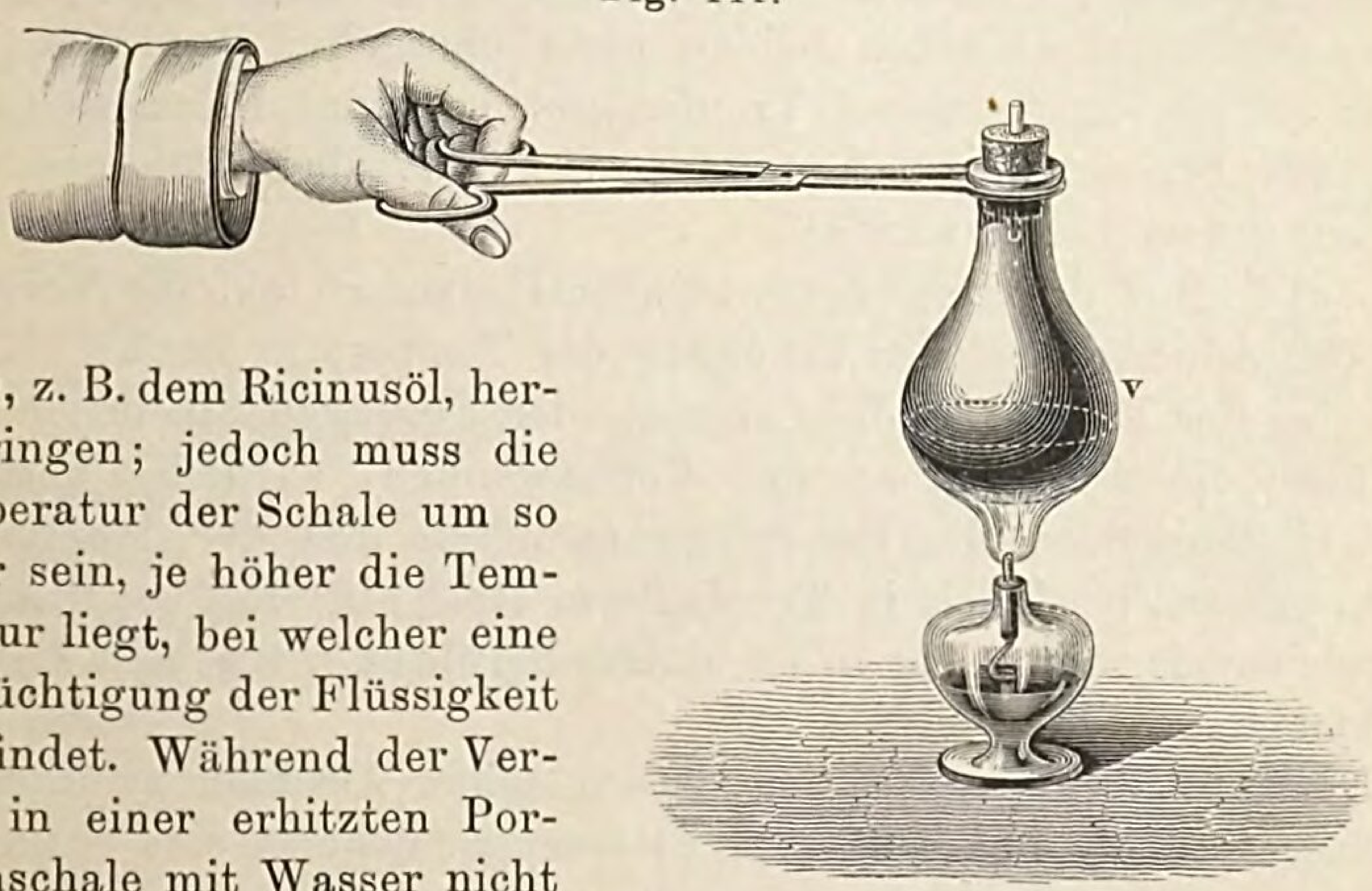
Eine andere, gewissermaassen umgekehrte Art dieses Versuches besteht darin, dass man eine zum starken Glühen erhitzte kupferne

oder besser noch silberne Kugel von etwa 4 cm Durchmesser an einem Drahte in siedendheisses Wasser einhängt. Gegen Erwarten erfolgt anfangs kein Zischen und Herumschleudern des Wassers, sondern es bildet sich unter leichtem Wallen des letzteren um die Kugel herum eine Dampfhülle, welche die Berührung mit dem glühenden Metalle verhindert. Nach einigen Minuten wird das Wallen heftiger und endlich im Momente, wo Berührung erfolgt, tritt stürmische Dampfbildung ein.

Eine besondere Aufmerksamkeit hat Boutigny diesem Gegenstande zugewendet, welcher seine hierher gehörigen Versuche sowohl wie auch seine theoretischen Ansichten darüber in einem besonderen Werke[1]) veröffentlicht hat.

Nach Boutigny lässt sich das Leidenfrost'sche Phänomen mit allen Flüssigkeiten, der früheren Meinung entgegen, sogar mit fetten

Fig. 141.



Oelen, z. B. dem Ricinusöl, hervorbringen; jedoch muss die Temperatur der Schale um so höher sein, je höher die Temperatur liegt, bei welcher eine Verflüchtigung der Flüssigkeit stattfindet. Während der Versuch in einer erhitzten Porcellanschale mit Wasser nicht leicht gelingt, ist dies mit Aether ohne alle Schwierigkeit der Fall; mit flüssiger schwefliger Säure gelingt er in einem Platintiegel, welcher in kochendes Wasser eingetaucht ist, dessen Temperatur also 100⁰ nicht übersteigt. Aether bildet selbst auf heissem Wasser einen Leidenfrost'schen Tropfen. Wie gering der Zufluss von Wärme aus dem heissen Metall in die in Form eines grossen Tropfens auf ihm spielende Flüssigkeit ist, geht daraus hervor, dass selbst Flüssigkeiten, deren Siedepunkt unter 0^0 liegt, wie z. B. schweflige Säure, auf eine heisse Metallfläche geträufelt, auf derselben einen ruhig spielenden Tropfen bilden, welcher nicht siedet, sondern nur allmälig verdampft. Die Temperatur der flüssigen schwefligen Säure ist unter diesen Umständen natürlich sehr gering, weil sonst augenblickliches Sieden eintreten müsste; fügt man einige Tropfen Wasser hinzu, so werden dieselben augenblicklich in Eis verwandelt.

[1]) Études sur les corps à l'état sphéroidal, 3. Aufl., Paris 1857.

Wenn wasserfreie schweflige Säure einen Leidenfrost'schen Tropfen in einem Platintiegel bildet, welcher in kochendes Wasser eingesenkt ist, so absorbirt sie rasch Wasserdampf, und während die schweflige Säure verdampft, ist nach kurzer Zeit das absorbirte Wasser in Eis verwandelt.

Nach Boutigny befindet sich die Flüssigkeit in solchen Fällen in einem von dem normalen abweichenden Zustande, welchen er als sphäroidalen Zustand bezeichnet.

Einige Physiker betrachten als Ursache der im vorigen Paragraphen besprochenen Tropfenbildung auf heissen Flächen eine Dampfschicht, welche sich alsbald zwischen dem Metall und der Flüssigkeit bilden soll, welche die Berührung hindert und dadurch den Uebergang der Wärme erschwert.

Für das Getrenntsein des Leidenfrost'schen Tropfens von seiner Unterlage spricht auch die Beobachtung Poggendorff's, dass der elektrische Strom zwischen beiden nicht übergehe; Buff hat jedoch gezeigt, dass bei grösseren Tropfen gut leitender Flüssigkeiten der elektrische Strom zwar bedeutend geschwächt, aber doch nicht vollkommen unterbrochen werde [1]).

Buff führt das Leidenfrost'sche Phänomen auf die Verminderung der Adhäsion bei der Erhöhung der Temperatur zurück. Ueberwiegt bei der Erhitzung die Cohäsion der Flüssigkeitstheilchen unter sich über die Adhäsion an den Gefässwänden, so muss nach den Capillaritätsgesetzen die Benetzung aufhören und der Tropfen entstehen. Eine Flüssigkeit in Tropfenform steht aber mit der Unterlage, auf welcher sie ruht, nicht in so inniger Berührung, wie beim Zustande der Benetzung.

Leidenfrost'sche Tropfen, von mässiger Ausdehnung in flachen Metallschalen (wie Fig. 140, S. 228) erzeugt, nehmen eine eigenthümliche sternförmige Gestalt an; dieselbe erklärt sich dadurch, dass die an der unteren Fläche erzeugten Dämpfe nicht ganz gut hervortreten können, sondern sich gleichsam Auswege bohren und daher die Flüssigkeit in diesen Richtungen vor sich hindrängen müssen, wodurch sich dann der Tropfen nothwendigerweise an anderen Stellen einbiegen muss.

In seinem oben citirten Werke bringt Boutigny einen Versuch in Erinnerung, welchen die Arbeiter in Metallgiessereien öfters ausführen, dass sie nämlich die befeuchtete Hand für einige Momente in geschmolzenes Gusseisen oder in geschmolzene Bronze eintauchen, ohne sich zu verbrennen. Im 78. Bande von Poggendorff's Annalen berichtet Plücker über gelungene Wiederholungen dieses Versuches.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass auch dieser merkwürdige Versuch in das Gebiet des Leidenfrost'schen Phänomens gehört.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXVII.

Einfluss aufgelöster Substanzen auf den Siedepunkt. 54

Der Siedepunkt der Flüssigkeiten erleidet durch nicht flüchtige Substanzen, welche nur mechanisch in demselben suspendirt sind, keine Veränderung; eine solche Veränderung tritt aber ein, wenn sich die Theilchen des fremden Körpers chemisch mit der Flüssigkeit verbinden. Alle löslichen Salze z. B. erhöhen die Temperatur des Siedepunktes des Wassers. Der Dampf, welcher sich aus solchen Lösungen bildet, ist aber, von mechanisch mitgerissenen Theilen abgesehen, ebenso rein, als ob er aus reinem Wasser sich gebildet hätte.

Die folgende Tabelle enthält nach den Versuchen von Legrand die Siedepunkte einiger gesättigter Lösungen.

Name der Lösungen	Siedepunkte	Quantität des Salzes, welche 100 Theile Wasser sättigt
Chlorsaures Kali	104,2	61,5
Chlorbaryum	104,4	60,1
Kohlensaures Natron	104,6	48,5
Phosphorsaures Natron	106,5	113,2
Chlorkalium	108,3	59,1
Chlornatrium	108,4	41,2
Salzsaures Ammoniak	114,2	88,9
Neutrales weinsteinsaures Kali	114,67	269,2
Salpetersaures Kali	115,9	335,1
Chlorstrontium	117,6	117,5
Salpetersaures Natron	121,0	224,8
Essigsaures Natron	124,37	209,0
Kohlensaures Kali	133,0	205,0
Salpetersaurer Kalk	151,0	362,2
Essigsaures Kali	169,0	798,2
Chlorcalcium	179,5	325,0

Legrand hat sich nicht damit begnügt, die Siedepunkte der gesättigten wässerigen Lösungen zu bestimmen, sondern er machte auch zahlreiche und genaue Versuche, um die Salzmenge auszumitteln, welche man zu 100 Theilen Wasser setzen muss, damit der Siedepunkt um eine bestimmte Anzahl von Graden erhöht wird. Die Tabelle auf folgender Seite giebt einen Auszug aus seiner Arbeit.

Rudberg hat nachgewiesen, dass die Temperatur der aus einer siedenden Salzlösung sich entwickelnden Dämpfe der Temperatur derjenigen Dämpfe gleich ist, welche unter gleichem Drucke aus reinem Wasser aufsteigen, die Temperatur der siedenden Salzlösung mag noch so viel die des siedenden Wassers übersteigen.

Man findet Rudberg's Behauptung stets bestätigt, wenn man nicht ganz besondere Vorkehrungen trifft. Wenn man sich z. B. des

Erhöhung der Siedetemperatur in Graden	Salpetersaures krystallisirtes Ammoniak	Chlorcalcium	Essigsaures Kali	Salpetersaurer Kalk	Kohlensaures Kali	Essigsaures Natron	Salpetersaures Natron	Chlorstrontium	Salpetersaures Kali	Neutrales weinsteinsaures Kali	Ammoniaksalz	Chlornatrium	Chlorkalium	Phosphorsaures Natron	Kohlensaures Natron	Chlorbaryum	Chlorsaures Kali
1	10,0	10,0	10,5	15,0	13,0	9,9	9,3	16,7	12,2	26,9	7,8	7,7	9,0	23,0	14,4	19,6	14,64
2	20,5	16,5	20,0	25,3	22,5	17,6	18,7	25,2	26,4	47,2	13,9	13,4	17,1	42,8	26,7	32,5	29,28
3	31,3	21,6	28,6	34,4	31,0	23,1	28,2	32,1	42,2	65,0	19,7	18,4	24,5	60,6	36,8	44,5	43,92
4	42,4	25,8	36,4	42,6	38,8	30,5	37,9	37,9	59,6	82,3	25,2	23,1	31,4	76,8	44,7	56,0	58,56
5	53,8	29,4	43,4	50,4	46,1	36,7	47,7	43,4	78,3	100,1	30,5	27,7	37,8	91,8			
6	65,4	32,6	49,8	57,8	53,1	42,9	57,6	48,8	98,2	118,5	35,7	31,8	44,2	106,1			
7	77,3	35,6	55,8	64,9	59,6	49,3	67,7	54,0	119,0	137,3	41,3	35,8	50,5				
8	89,4	38,5	61,6	71,8	65,9	55,8	77,9	59,0	141,6	156,5	47,3	39,7	56,9				
9	101,9	41,3	67,4	78,6	71,9	62,4	88,3	63,9	163,0	176,1	53,5						
10	114,9	44,0	73,3	85,3	77,8	69,2	98,8	68,9	185,9	196,2	59,9						
11	128,4	46,8	79,3	91,1	83,0	76,2	109,5	74,1	209,2	216,8	66,4						
12	142,4	49,7	85,3	98,4	88,2	83,4	120,3	79,6	233,0	237,9	73,3						
13	156,9	52,6	91,4	104,8	93,2	90,9	131,3	85,3	257,6	259,5	80,5						
14	172,0	55,6	97,6	111,2	98,0	98,8	142,4	91,2	283,3	281,6	88,1						
15	188,0	58,6	103,9	117,5	102,8	107,1	153,7	97,5	310,2								
16	204,4	61,6	110,3	123,8	107,5	115,8	165,2	104,0	336,0								
17	221,4	64,6	116,8	130,0	112,3	125,1	176,8	110,9									
18	238,8	67,6	123,4	136,1	117,1	134,9	188,6										
19	256,8	70,6	130,1	142,1	122,0	145,2	200,5										
20	275,3	73,6	136,9	148,1	127,0	156,1	212,6										
22	314,0	79,8	150,8	160,1	137,0	179,3											
24	354,0	86,0	165,1	172,2	147,1	204,5											
26	396,0	92,2	180,1	184,5	157,3												
28	440,2	98,4	196,1	197,0	167,7												
30	487,4	104,6	213,0	209,5	178.1												
32	537,3	110,9	230,6	222,2	188,8												
34	590,0	117,2	248,7	235,1	199,6												
36	645,0	123,5	267,5	248,1													
38	705,5	129,9	287,3	261,3													
40	770,5	136,3	308,3	274,7													
42	840,6	142,8	330,8	288,4													
44	915,5	149,4	354,9	302,6													
46	995,5	156,2	380,6	317,4													
48	1081,5	163,2	407,9	333,2													
50	1173,5	170,5	436,9	351,2													
52	1273,0	178,1	467,6														
54	1383,0	186,0	500,0														
56	1504,0	194,3	534,1														
58	1637,0	203,0	569,9														
60	1775,0	212,1	607,4														
62	1923,0	221,6	646,6														
64	2084,0	231,5	687,6														
66	"	241,9	730,4														
68	"	252,8	775,0														
70	"	464,2															
72	"	276,1															
74	"	288,5															
76	"	301,4															
78	"	314,8															
80	"																

Siedegefässes der Fig. 4, S. 12 bedient und das Thermometergefäss einige Centimeter von der Oberfläche der Salzlösung entfernt hält, so zeigt das Thermometer immer nur die Temperatur des siedenden reinen Wassers.

Régnault, Magnus und Wüllner bestritten jedoch die volle Richtigkeit des Rudberg'schen Satzes aus theoretischen Gründen und zeigten, dass das Thermometer nur deshalb den Siedepunkt des reinen Wassers gebe, weil sich sein Gefäss stets mit Tropfen destillirten Wassers bedeckt, welches daselbst mit seinem normalen Siedepunkte

zum Verdampfen kommt. In grosser Nähe der Salzlösung und unter hinreichenden Vorsichtsmaassregeln bleibt das Thermometer trocken und zeigt dann auch wirklich eine höhere Temperatur [1]).

Die Erhöhung des Siedepunktes durch Salze, welche im Wasser aufgelöst sind, ist offenbar die Folge einer Anziehung, welche zwischen den Salz- und Wassertheilchen stattfindet, in Folge deren solche Salze ja auch die Wasserdämpfe aus einer feuchten Atmosphäre zu absorbiren vermögen; ferner hängt damit die Thatsache zusammen, dass die Spannkraft der Dämpfe, welche sich aus einer Salzlösung entwickeln, stets geringer ist, als die Spannkraft der Dämpfe, welche sich unter sonst gleichen Umständen über reinem Wasser bilden.

Diesen letzten Punkt hat v. Babo zum Gegenstande einer besonderen Untersuchung gemacht. Er stellte Dampfbarometer her, welche über dem Quecksilber statt des reinen Wassers eine Salzlösung enthielten, und beobachtete die Spannkraft der über der Salzlösung bei verschiedenen Temperaturen sich bildenden Dämpfe.

Für eine Chlorcalciumlösung z. B., deren Siedepunkt 110^0 war, fand er bei den in der ersten Columne der Tabelle angegebenen Wärmegraden die in der zweiten Verticalreihe verzeichneten Werthe der Spannkraft, während die denselben Temperaturen entsprechende Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes sich in der dritten Columne findet.

Dividirt man die Zahlenwerthe der zweiten Columne durch die daneben stehenden Werthe der dritten, so erhält man die in der letzten Verticalreihe stehenden Quotienten, welche, den ersten etwa ausgenommen, sehr nahe gleich sind; zwischen der Spannkraft des Dampfes, welcher sich aus reinem Wasser, und der Spannkraft desjenigen, welcher sich unter sonst gleichen Umständen aus einer Salzlösung entwickelt, besteht demnach nahezu ein constantes Verhältniss, welches sich jedoch mit der Natur des aufgelösten Salzes sowohl als auch mit dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit ändert.

Temperatur ^{0}C.	Spannkraft des Wasserdampfes über der Chlorcalciumlösung	Spannkraft des Wasserdampfes über reinem Wasser	q
19	9	16,3	0,55
35	26,8	41,8	0,641
59	92,8	141,8	0,654
65	121,6	186,6	0,652
78	212	326,8	0,645
			Mittel: 0,648

[1]) Wüllner's Lehrbuch der Experimentalphysik II, S. 133 u. 173.

Bezeichnet man mit S die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes für eine bestimmte Temperatur, mit S' die Spannkraft des Wasserdampfes, welcher sich bei der gleichen Temperatur über einer Salzlösung bildet, so ist also nach v. Babo's Versuchen

$$S' = q S,$$

wo q einen Factor bezeichnet, welcher jedenfalls kleiner ist als 1, welcher aber von einem Salze zum anderen variirt.

Auch Wüllner[1]) hat über diesen Gegenstand Versuche angestellt. Bezeichnet man mit v die Verminderung, welche die Spannkraft des Wasserdampfes durch den Salzgehalt der Lösung erfährt, so ist

$$S' = S - v.$$

Für einige Salze, z. B. für Kochsalz, Glaubersalz etc., ist die Spannkraftsverminderung einfach der Spannkraft S proportional, also $v = a S$, oder

$$S' = S (1 - a),$$

was mit dem v. Babo'schen Gesetze übereinstimmt, da ja in der Wüllner'schen Formel der constante Factor nur in etwas anderer Gestalt auftritt ($1 - a$ statt q). Für gewisse Salze aber, wie z. B. Kalisalpeter, nimmt die Verminderung v in rascherem Verhältniss zu, als die Spannkraft S, so dass

$$v = a S + b S^2$$

zu setzen ist, für andere Salze dagegen, wie beim schwefelsauren Kali, nimmt v in weniger raschem Verhältniss zu als S, so dass

$$v = a S - b S^2$$

gesetzt werden muss.

Ferner fand Wüllner, dass der Werth von v der Menge der aufgelösten Substanz proportional ist, so fand er z. B. für

10	Thle. Kochsalz in 100 Wasser	$v = 0{,}06$
20	" " " " "	$v = 0{,}12$
30	" " " " "	$v = 0{,}18$

Die Thatsache, dass der aus einer siedenden Salzlösung aufsteigende Dampf eine geringere Spannung hat, als der bei derselben Temperatur aus reinem Wasser aufsteigende, zeigt uns, dass der Begriff „gesättigter Dampf", je nachdem man ihn definirt, ein absoluter oder ein relativer ist.

Definirt man gesättigten Dampf als jenen, welcher für seine Temperatur das Maximum der Spannkraft besitzt, oder, was dasselbe sagen will, jenen Dampf, der die Temperatur besitzt, für welche die vorhandene Spannkraft die höchst-

[1]) Lehrbuch II, S. 170.

mögliche ist, so ist diese Definition unzweideutig, denn es kann nur ein bestimmter Dampfzustand darunter gemeint sein.

Ginge man aber auf die ursprüngliche Bedeutung des Wortes „gesättigt“ zurück, so könnte man auch definiren: „Gesättigter Dampf ist jener, der aus der Flüssigkeit, aus welcher er entstanden, nichts mehr aufzunehmen vermag.“ Für Dampf, der aus reinem Wasser entstanden, fallen beide Definitionen zusammen. Gegenüber einer Salzlösung aber wird die zweite Definition zu einer relativen. Denn derselbe Dampf, der für eine concentrirte Salzlösung gesättigt wäre, wäre bei derselben Temperatur für eine verdünnte Lösung desselben Salzes und noch mehr für reines Wasser überhitzt. Es gäbe bei derselben Temperatur im Allgemeinen für jede andere Salzlösung einen gesättigten Dampf mit anderer Spannung [1]).

Es ist nun aber zweckmässiger und allgemein üblich, die erste Definitionsweise beizubehalten. Demgemäss wird also die Bezeichnung gesättigt oder ungesättigt nur von dem Verhalten des Dampfes gegenüber seiner eigenen Flüssigkeit, nicht aber von dem gegenüber einer Lösung, aus welcher der Dampf zufällig entstanden ist, abhängig gemacht.

Aehnlich wie Lösungen fester Körper, verhalten sich auch solche Gemische, welche sich als lose Verbindungen zweier Flüssigkeiten auffassen lassen, z. B. Schwefelsäure und Wasser. Der Dampf der flüchtigeren Flüssigkeit entweicht als ein überhitzter. Wir machen hier auch auf die Analogie mit dem Erstarren von Lösungen aufmerksam.

Beim Erstarren der verdünnten Lösungen scheidet sich zuerst reines Wasser als Eis ab, bis die Zusammensetzung des „Kryohydrats“ erreicht ist, dann wird bei constanter Erstarrungstemperatur ein Product von constanter Zusammensetzung abgeschieden (s. §. 40).

Beim Sieden verdünnter Schwefelsäure scheidet sich zuerst reines Wasser als Dampf ab, bis eine gewisse concentrirtere Verbindung von Schwefelsäure und Wasser erreicht ist, dann wird bei constanter Siedetemperatur ein Product constanter Zusammensetzung von ungefähr 98 Proc. an Monohydrat abdestillirt.

Dieses Destillat ist, so wenig wie das Kryohydrat, eine eigentliche chemische Verbindung von stöchiometrischer Zusammensetzung. Die constante Zusammensetzung entsteht nur durch den Umstand, dass stets Mengen in constantem Verhältnisse abdestilliren.

Beim Erstarren der concentrirten Salzlösung scheidet sich zuerst Salz ab, bis die Zusammensetzung des Kryohydrats erreicht ist. Ebenso destillirt aus der ganz concentrirten Schwefelsäure zuerst

[1]) Man sehe hierüber die Bemerkungen des Verfassers in den Berichten der deutsch. chem. Ges., Jahrg. 1877, S. 463, wo auch ein Versuch gemacht ist, die Benetzung des Thermometers durch Vorstellungen aus der kinetischen Gastheorie zu erklären.

wasserfreie Säure ab, bis die Zusammensetzung der unverändert destillirenden Säure erreicht ist.

Eine hierher gehörige Erscheinung ist endlich folgende. Leitet man Wasserdampf von 100° in eine Salzlösung, so steigt deren Temperatur über 100° und nähert sich dem Siedepunkte der Salzlösung. Die Erklärung ist folgende: Der bei 100° eben gesättigte Wasserdampf ist der Salzlösung gegenüber ein übersättigter, er muss daher so lange an die Lösung Wasser abgeben, bis die von derselben aufsteigenden Wasserdämpfe denselben Druck ausüben, wie der zugeführte Dampf. Dies ist aber beim Siedepunkte der Lösung der Fall. Die zur Temperatursteigerung erforderliche Wärme stammt aus der Verdampfungswärme (s. diese, §. 91), welche aus dem condensirten Dampfe frei wird. Bei diesem Experimente kann auch durch chemische Processe entwickelte Wärme mit ins Spiel kommen. Es ist jedoch erweisbar, dass die Erscheinung auch bei solchen Salzen eintritt, deren auf 100° erhitzte Lösung beim Mischen mit siedendheissem Wasser Temperaturerniedrigung hervorbringt; auch solche Lösungen erhöhen nämlich beim Einleiten von Wasserdampf ihre Temperatur über 100°; es kann daher diese Erscheinung nicht etwa ausschliesslich auf die chemische Verbindungswärme zurückgeführt werden.

55 **Specifisches Gewicht der Dämpfe.** Methoden von Gay-Lussac und von Dumas. Das specifische Gewicht der Dämpfe bezieht man entweder auf Wasser von 4° oder auf Luft gleicher Spannkraft und gleicher Temperatur. Im ersten Falle ist das specifische Gewicht S ausgedrückt durch die Gleichung:

$$S = \frac{P}{V} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

worin P das absolute Gewicht des Dampfes in Grammen, V das Volum desselben in Cubikcentimetern bedeuten.

Im zweiten Falle versteht man unter Dampfdichte D die Grösse

$$D = \frac{P}{p} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 2)$$

worin P und p die absoluten Gewichte gleicher Volumina Dampf und Luft bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur bedeuten.

Da bei 760 mm Druck und 0° Temperatur 1 ccm Luft 0,001293 g wiegt, so ist das Gewicht p einer Luftmenge vom Volum V bei t^0 und H Millimeter Druck gegeben durch

$$p = \frac{0{,}001293\ VH}{(1 + \alpha t)\ 760},$$

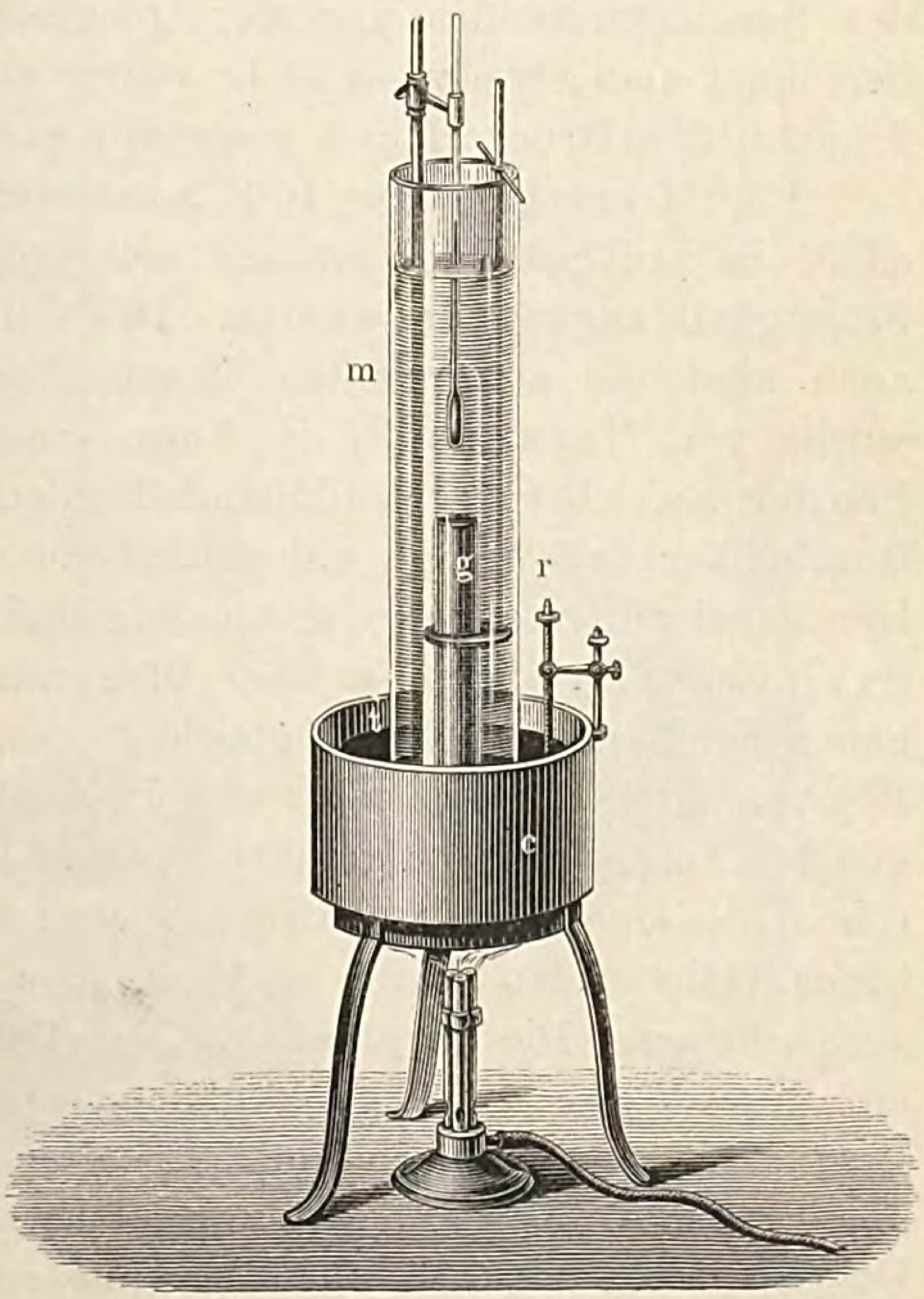
folglich

$$D = \frac{P}{p} = \frac{P\,(1 + \alpha t)\ 760}{V \,.\, 0{,}001293 \,.\, H} \quad \ldots \ldots \quad 3)$$

Die Bestimmung der Dampfdichte erfordert also die Messung der vier zusammengehörigen Werthe von *P*, *V*, *t* und *H*. Man wird also im Allgemeinen drei dieser Grössen willkürlich wählen und die vierte zugehörige durch das Experiment aufsuchen, wodurch eine ziemlich grosse Mannigfaltigkeit der Methoden ermöglicht ist.

Zur Bestimmung der Dampfdichte überhitzter Dämpfe sind insbesondere zwei Methoden angewendet worden, die eine mit constantem Dampfgewicht, die andere mit constantem Dampfvolum.

Fig. 142.



Bei der ersten Methode, als deren Typus das Verfahren von Gay-Lussac zu bezeichnen ist, wird das Volum gemessen, welches eine vorher gewogene Menge der Substanz bei der Versuchstemperatur und dem angewendeten Drucke einnimmt. Bei der zweiten Methode, deren Typus das Verfahren von Dumas ist, wird die Dampfmenge gewogen, welche bei der Versuchstemperatur und dem herrschenden Drucke ein gegebenes Volum eingenommen hat.

Das Verfahren nach Gay-Lussac wird für Temperaturen unter 100° in folgender Weise ausgeführt. In einem eisernen Gefässe, Fig. 142, welches etwa zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist, steht eine graduirte, oben geschlossene Röhre von 3 bis 4 dcm Länge, welche in das Quecksilber des Gefässes *c* eingetaucht ist. *m* ist ein Mantel von Glas, welcher mit Wasser vollgegossen wird, so dass die Röhre vom Niveau des Quecksilbers in *c* an bis zur Spitze von dieser Flüssigkeit umgeben ist. Durch das Brett *t*, welches auf dem abgeschliffenen genau horizontalen Rande des Gefässes *c* aufliegt, geht ein getheilter Stab *r* vertical hindurch. Vor dem Eintauchen in das Gefäss *c* muss die Röhre *g* mit Quecksilber gefüllt werden, so dass nach dem Umkehren und nach dem Eintauchen in das Quecksilber des Gefässes *c* sich keine Luftblase an der Spitze der Röhre *g* zeigt. Man lässt nun ein Glaskügelchen, welches, in eine feine Spitze ausgezogen, ganz mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt und dann zugeschmolzen worden ist,

in der Röhre emporsteigen. Man stülpt sodann das weitere, beiderseits offene Glasrohr darüber und füllt den Zwischenraum bis über die Kuppe der inneren Röhre mit Wasser an, in welches ein Rührer und ein Thermometer taucht. Durch untergesetzten Brenner wird dann das Ganze erwärmt, das Kügelchen wird zersprengt und die Substanz verdampft, indem gleichzeitig die Quecksilbersäule sinkt. Nachdem sicher alle Substanz verdampft ist, erhitzt man noch weiter und macht gleichzeitig die Ablesungen des Dampfvolums, der Temperatur des Bades, des Barometerstandes und der Quecksilbersäule. Aus diesen Daten berechnet man, wie wohl nicht weiter aus einander gesetzt zu werden braucht, den Druck H und weiterhin nach Formel 3) die Dampfdichte.

Für Messungen über 100° muss statt des Wasserbades ein Oelbad oder ein Luftbad oder endlich ein Dampfbad einer höher siedenden Flüssigkeit angewendet werden. Das Oelbad ist zu wenig durchsichtig, auch sind die auftretenden Quecksilberdämpfe lästig; das Luftbad wurde von Natanson[1]) in Form eines doppelten Blechkastens mit Fenstern, welcher durch glühende Kohlen geheizt wurde, ohne dass das Quecksilber der Wanne mit erhitzt zu werden braucht, angewendet. Die dabei auftretenden Unbequemlichkeiten und Fehler vermied Graf Grabowski[2]), indem er den Ofen auf Gasheizung einrichtete und neben der Dampfröhre eine gleich grosse, ganz mit Quecksilber gefüllte Röhre aufstellte, in welche während des Versuches ein mit dem Dampfe gleiches Volum Luft eingeführt wurde. Da überdies Dampf- und Luftröhre um eine gemeinschaftliche, vertical stehende Axe innerhalb des Ofens rotirten, so wurde dadurch jede Ungleichheit der Temperatur ausgeglichen. Die Vergleichung des Luft- und Dampfvolums erfolgt auf diese Weise unter ganz gleichen Umständen. Das Gewicht der Luft ergiebt sich nach dem Erkalten durch Reduction des dann gemessenen Volums auf den Normalzustand; das Gewicht des Dampfes ist gleich dem Gewichte der angewandten Substanz. Der Vorzug dieser Methode besteht in der Eliminirung einer ganzen Reihe von schwierig auszumittelnden Correctionen (vergl. auch die Bemerkungen des Verfassers in den Ber. d. d. chem. Ges. 1872, S. 575).

A. W. Hofmann[3]) hat zur gleichmässigen Erhitzung auf constante höhere Temperaturen ein Dampfbad, z. B. von Anilindampf für 185°, eingeführt und zugleich der inneren Röhre eine solche Länge gegeben, dass bei sehr geringem Drucke beobachtet werden konnte, was den Vortheil bietet, dass man dann auch weit unter dem normalen Siedepunkte der Substanz ihre Dampfdichte beobachten kann.

Fig. 143 zeigt einen solchen Hofmann'schen Apparat sammt Nebenbestandtheilen. In der Quecksilberwanne W steht das innere

1) Ann. Chem. Pharm. 98.

2) Wien. Akad. Ber. LIII.

3) Ber. d. d. chem. Ges., Bd. I, S. 198.

Dampfrohr rr, welches durch einen Kork von unten in das weitere Umhüllungsrohr R hineingeschoben ist. Die im Kessel K entwickelten Dämpfe gehen durch das Zuführungsrohr z in den Zwischenraum beider Röhren und gelangen durch das Abflussrohr a sammt den condensirten Antheilen in den Kühlapparat C, wo sie durch zu- und abfliessendes kaltes Wasser verdichtet und dann in der Flasche F wiederum gesammelt werden. Die zu untersuchende gewogene Substanz wird in einem

Fig. 143.

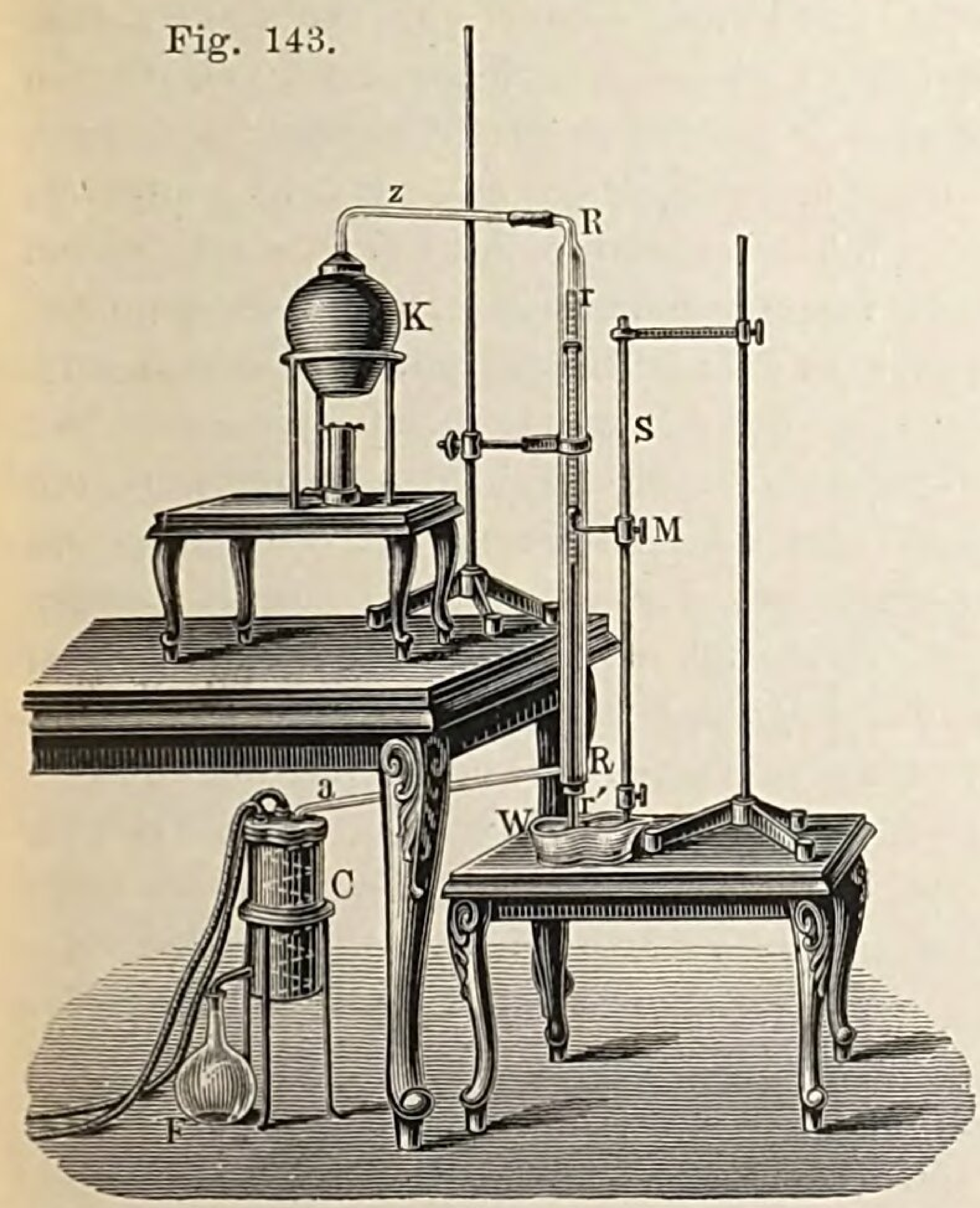
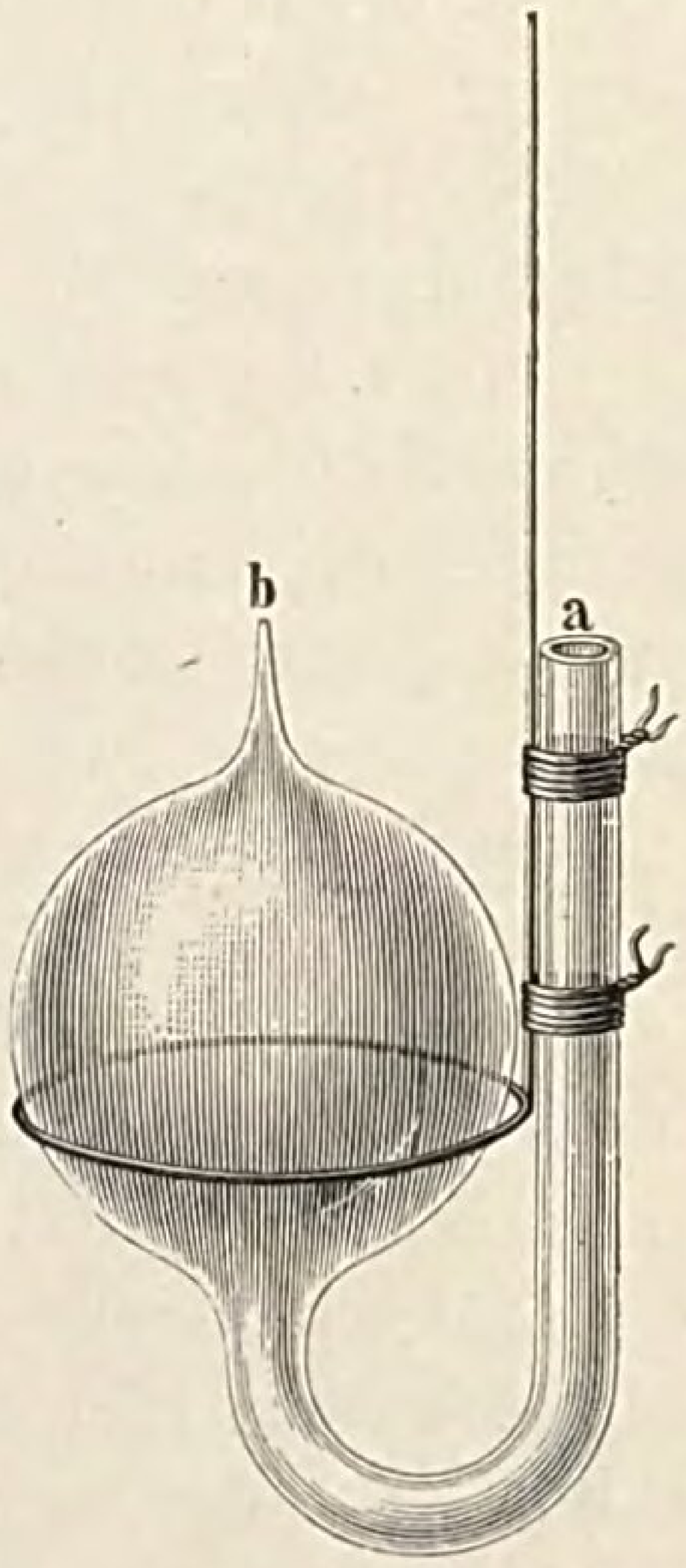


Fig. 144.



lose verschlossenen kleinen Glasfläschchen in der inneren, wie ein Barometer gefüllten Röhre aufsteigen gelassen. Im Vacuum angelangt, öffnet sich das Fläschchen, die Substanz verdampft und erfüllt den nun sich vergrössernden Raum über dem Quecksilber. Das Volum des Dampfraumes wird an der Röhreneintheilung, die Höhe der Quecksilbersäule mittelst eines Kathetometers oder der einfacheren Messvorrichtung M abgelesen.

Die Berechnung erfolgt einfach nach Formel 3), indem man für b, d. i. den Druck, unter dem der Dampf steht, einsetzt:

$$b = B_0 - h_0 - e.$$

Dabei bedeutet B_0 den auf 0^0 reducirten Barometerstand, h_0 die reducirte Quecksilbersäule, e die Spannkraft der Quecksilberdämpfe für die Dampftemperatur, welche man aus dem §. 47 entnehmen kann. Bei genauen Messungen ist auch auf die Ausdehnung des Glases Rücksicht zu nehmen.

Zu den Methoden mit constantem Dampfgewichte gehören auch die sogenannten Verdrängungsmethoden, bei welchen das vom Dampf eingenommene Volum durch die Menge der verdrängten Sperrflüssigkeit gemessen wird, was den Vortheil hat, dass man auch in undurchsichtigen Gefässen und bei noch höheren Temperaturen beobachten kann.

Diese Methode wurde zuerst von A. W. Hofmann[1]), später von Wertheim und von Watts und noch später von Goldschmiedt und Ciamician mittelst Quecksilbers als Sperrflüssigkeit, von Victor Meyer[2]) mittelst geschmolzener Wood'scher Metalllegirung als Sperrflüssigkeit angewendet. Um beispielsweise mittelst der letzteren Dampfdichtebestimmungen im Schwefeldampfe bei 447,7° auszuführen, verfährt man nach V. Meyer folgendermaassen. In den Glasapparat, Fig. 144 (a. v. S.), dessen Kugel etwa 25 ccm Inhalt hat, wird, bevor noch die Spitze bei *b* zugeschmolzen ist, die zu untersuchende gewogene Substanz in einem Fläschchen eingeführt und darauf das Ganze gewogen. Hierauf wird geschmolzene Wood'sche Legirung bei *a* eingegossen. Wenn bei *b* alle Luft verdrängt ist, wird die Spitze zugeschmolzen, der Apparat in Wasserdampf eingehängt und durch nachheriges Wägen ermittelt, wie viel er von der Legirung bei 100° zu fassen vermag. Nun erst wird der in Fig. 144 angedeutete Drahthalter fest angebunden und das Gefäss in einen Tiegel getaucht, in welchem ca. 130g Schwefel bis zum Sieden erhitzt werden. Die Schwefeldämpfe entweichen unter einem lose schliessenden Deckel und verbrennen ausserhalb desselben; der Drahthalter geht durch ein Loch dieses Deckels. Nach etwa vier Minuten wird der Apparat herausgenommen, sogleich der Stand des Metallniveaus in der Kugel markirt und die Ueberhöhe von *a* über dieser Marke gemessen, sowie der gleichzeitige Barometerstand abgelesen. Vor gänzlichem Erkalten wird dann noch das Gewicht der verdrängten Metalllegirung ermittelt.

Bezeichnen wir:

das Gewicht des Dampfes, d. i. der Substanz, mit P
das Volum des Dampfes beim Siedepunkt des Schwefels mit . . V
den Barometerstand (auf 0° reducirt) mit H
die Ueberhöhe der geschmolzenen Legirung im Schenkel *a* mit h
das Gewicht der bei 100° enthaltenen Legirung mit M
das Gewicht der im Schwefeldampf ausgeflossenen Legirung mit m
den Siedepunkt des Schwefels (447,7°) mit t'

Zunächst finden wir das Volum des Dampfes V durch die Gleichung

$$V = 0{,}1092\,(m - 0{,}036\,M),$$

worin 0,1092 das Volum von 1 g Legirung beim Siedepunkte des

[1]) Lieb. Ann., Suppl. I, S. 10.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1876, S. 1216.

Schwefels und 0,036 die Ausdehnung desselben von 100 bis 447,7^0 bedeutet. Der Druck, unter dem der Dampf dabei gestanden, ist gegeben durch

$$H - \frac{2}{3} h,$$

da die Legirung nur $^2/_3$ des Gewichtes des Quecksilbers hat.

Luft von diesem Volum, diesem Drucke und der Temperatur t' wiegt nun

$$\frac{0{,}1092\,(m - 0{,}036\,M)\,.\,0{,}001293\left(H - \frac{2}{3}h\right)}{(1 + \alpha t')\,760}.$$

Wir erhalten die Dampfdichte, indem wir das Dampfgewicht durch dieses Luftgewicht dividiren, also

$$D = \frac{P\,(1 + \alpha t')\,760}{0{,}1092\,(m - 0{,}036\,M)\,.\,0{,}001293\left(H - \frac{2}{3}h\right)}$$

$$= \frac{14\,216\,000\,P}{(m - 0{,}036\,M)\left(H - \frac{2}{3}h\right)}.$$

Näheres über die Ausführung sehe man im Ber. d. d. chem. Ges. Bd. IX, S. 1216.

In ähnlicher Weise verfährt man nach V. Meyer, wenn man im Dampfe von Anilin (185^0), Amylbenzoat (253^0), Diphenylamin (290^0) unter Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit operiren will[1]).

A. W. Hofmann, Victor Meyer und C. Meyer haben Verfahrungsweisen beschrieben, welche auf der Verdrängung von Luft beruhen[2]). Der Verfasser selbst hat 1870 ein verwandtes Verfahren publicirt[3]).

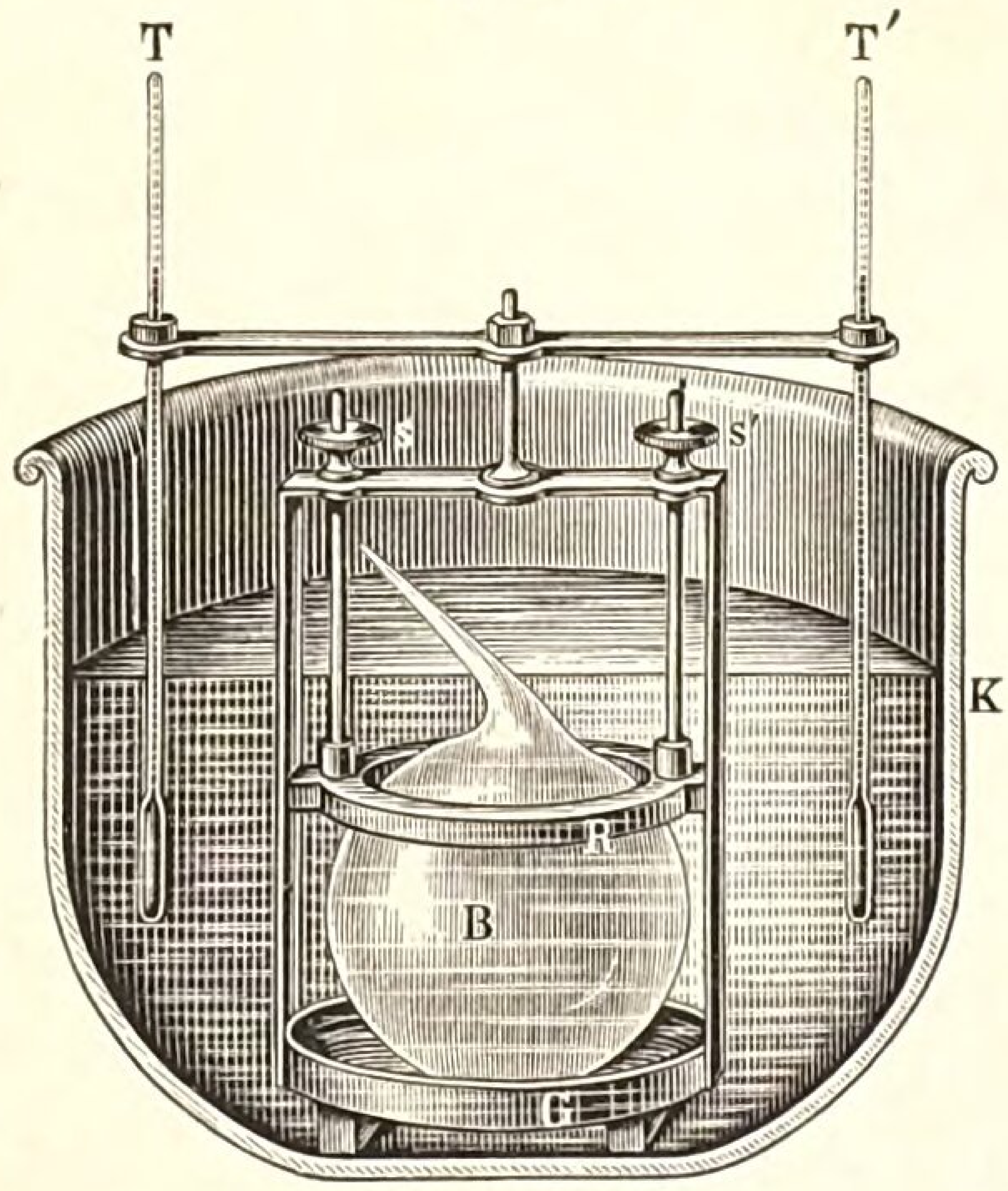
Die zweite Methode der Dampfdichtebestimmung, nämlich jene bei constantem Volum, wurde zuerst von Dumas angewendet und kann bis zu Temperaturen von etwa 300^0 mittelst des Apparates, der in Fig. 145 (a. f. S.) dargestellt ist, in folgender Weise ausgeführt werden.

In einen Ballon B, welcher in eine feine Spitze ausgezogen ist, bringt man eine hinreichende Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit. Der Ballon wird nun, je nachdem der Siedepunkt der Flüssigkeit höher oder tiefer liegt, in einem Bade von Wasser, Oel oder Chlorzink erhitzt. Derselbe wird an dem Gestelle G mittelst des Ringes R und der Schrauben s, s' befestigt und durch dieses im Bade festgehalten. Durch Erhitzung des Bades bringt man die Flüssigkeit im Ballon bald

1) Ber. d. d. chem. Ges. X, S. 2068.
2) Ebend. XI, 1864, 1867, 2253.
3) Ebend. XII, S. 165.

ins Kochen, die Dämpfe strömen mit Gewalt aus der feinen Spitze hervor. Man erhält das Bad unter fortwährendem Umrühren unterdessen auf einer Temperatur, welche die des Siedepunktes der Flüssigkeit im Ballon mindestens um 30° übersteigt. Die Temperatur des Bades wird an einem oder zwei Thermometern abgelesen, welche auf die dargestellte Weise befestigt sind. Sobald alle Flüssigkeit verdampft ist, was man daran erkennt, dass das Ausströmen des Dampfes aus der feinen Spitze aufhört, schmilzt man diese vor dem Löthrohre zu. In dem Augenblicke des Zuschmelzens notirt man sich den Stand des Thermometers im Bade und den Barometerstand.

Fig. 145.



Der mit Dampf gefüllte Ballon wird nun herausgenommen, gereinigt und gewogen, nachdem man früher schon denselben, mit trockener Luft gefüllt, gewogen hatte.

Um das Volum des Ballons zu ermitteln, bricht man die zugeschmolzene Spitze desselben unter Quecksilber oder unter Wasser ab und lässt durch den äusseren Luftdruck die Sperrflüssigkeit hineintreiben. Man überzeugt sich dabei auch, ob es gelungen ist, alle Luft auszutreiben. Durch Wägung der den Ballon erfüllenden Flüssigkeit erhält man seine Capacität.

Die Rechnung kann nun mehr oder weniger genau geführt werden, je nachdem man auf gewisse Correctionsgrössen Rücksicht nimmt oder nicht. In der Regel wird folgende Rechnungsweise genügen. Bezeichnen wir:

das Gewicht des mit Luft gefüllten Ballons mit G
die Temperatur während der Wägung desselben mit . . . t
den gleichzeitigen Barometerstand (auf 0° reducirt) mit . . H
das Gewicht des mit dem Dampf gefüllten (verschlossenen) Ballons mit G'
die Temperatur des Bades während des Zuschmelzens mit . t'
den Barometerstand während des Zuschmelzens (reducirt) mit H'
die Capacität des Ballons in Cubikcentimetern mit . . . V
den Ausdehnungscoëfficienten der Luft 0,003668 mit . . α
das Gewicht von 1 ccm Luft von 0° und 760 mm Druck = 0,001293 mgr mit λ

Das Gewicht der bei t^0 und H Druck den Ballon erfüllenden Luft ist dann gegeben durch:

$$\frac{\lambda \, . \, V \, . \, H}{(1 + \alpha t) \, 760}.$$

Ziehen wir dieses Gewicht von G ab, so erhalten wir das Gewicht des luftleeren Ballons und dieses abgezogen von G' giebt das Gewicht des Dampfes P. Dasselbe beträgt also:

$$P = G' - G + \frac{\lambda \, . \, V \, . \, H}{(1 + \alpha t) \, 760}.$$

Das Gewicht der Luft, welche bei t' Graden und H' Druck denselben Ballon erfüllen würde, beträgt:

$$p = \frac{\lambda \, . \, V \, . \, H'}{(1 + \alpha t') \, 760}.$$

Mithin ist die gesuchte Dampfdichte:

$$D = \frac{P}{p} = \left[\frac{(G' - G) \, 760}{\lambda V} + \frac{H}{1 + \alpha t}\right] \frac{1 + \alpha t'}{H'}.$$

Wegen genauerer Berechnung, insbesondere für den Fall, dass eine Luftblase zurückgeblieben, sehe man Pogg. Ann. XLI, S. 449, oder Kohlrausch's praktische Physik, S. 49.

Für Temperaturen, in welchen das Glas zu erweichen beginnt, ersetzten Deville und Troost dasselbe durch einen Porcellanballon, dessen Mündung sie mit dem Knallgasgebläse zuschmolzen und den sie im Dampfe von siedendem Schwefel, Cadmium oder Zink erhitzten. Bunsen verwendete ein Luftbad eigenthümlicher Construction[1]). Régnault endlich brachte für Bestimmungen mit niedriger siedenden Flüssigkeiten einige Modificationen an, welche die Genauigkeit erhöhen. Das Princip ist jedoch bei allen diesen Verfahrungsweisen dasselbe.

Beide Methoden haben ihre Vorzüge und Nachtheile. Die erstere, nach Gay-Lussac, erfordert nur sehr wenig Substanz, gestattet mehrere Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen in einer Operation, ist aber bei sehr hohen Temperaturen und für alle jene Substanzen nicht anwendbar, welche das Quecksilber angreifen; die Methode von Dumas ist von dieser Beschränkung frei, erfordert aber grössere Substanzmengen und giebt, falls diese mit Spuren weniger flüchtiger Substanzen verunreinigt sind, ungenaue Resultate, da letztere vorwiegend zurückbleiben. Die Modificationen der ersteren Methode nach Hofmann und V. Meyer vereinigen mehrere Vorzüge beider Methoden.

Gesetz von Avogadro bezüglich der Dichte ungesättigter Dämpfe. Mittelst der im vorigen Paragraphen beschriebenen Methoden, insbesondere der nach Gay-Lussac, kann man die Dichten der Dämpfe von der Temperatur an, wo sie eben noch gesättigt 56

[1]) Lieb. Ann. CXLI.

sind, bis zu höheren Temperaturen, wo sie überhitzt, also ungesättigt geworden sind, verfolgen. Würden nun alle Dämpfe während dieser Erhitzung dem Verhalten vollkommener Gase folgen, d. h. den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac Folge leisten, so würde, da die Luft dies sehr annähernd thut, das specifische Gewicht im Verhältniss zur Luft, also die Dampfdichte für alle Temperaturen, gleich gross ausfallen müssen. Die Erfahrung lehrt nun, dass dies nicht genau der Fall ist, und zwar um so weniger genau, je weniger weit die Erhitzung über diejenige Temperatur getrieben wurde, bei welcher der Dampf gesättigt ist.

So fand z. B. Régnault für die Dampfdichte des Wasserdampfes bei der Temperatur t und dem Drucke f die nachstehenden Dampfdichten D.

t	f	D
30,82	32,14	0,6469
31,54	33,24	0,6278
37,05	34,19	0,6214
55,41	36,23	0,6208

Diese Versuche waren nach einer im Wesentlichen mit der Gay-Lussac'schen Methode übereinstimmenden, aber mit einem anders construirten Apparate angestellt worden. Für 30,82^0 war der Dampf, mit welchem Régnault experimentirte, gesättigt. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Dichtigkeit des Wasserdampfes mit der Annäherung gegen den Sättigungspunkt in einem rascheren Verhältniss wächst, als die der atmosphärischen Luft von gleicher Spannkraft und gleicher Temperatur, oder, was dasselbe ist, dass mit Annäherung gegen den Sättigungspunkt der Wasserdampf durch gleiche Vermehrung des Druckes stärker comprimirt wird als Luft.

Nach der Methode von Dumas (also unter dem Druck der Atmosphäre) fand Cahours folgende Werthe für das specifische Gewicht des Wasserdampfes für die in der ersten Columne der folgenden Tabelle angegebenen Temperaturen:

t	D
107^0	0,645
110	0,640
150	0,620
200	0,619

wodurch die von Régnault erhaltenen Resultate bestätigt werden.

Aehnliche Resultate hat Cahours auch für Essigsäure und Phosphorchlorür (PCl_3) und Bineau für Essigsäure und Ameisensäure erhalten.

Je weiter man aber die Temperatur steigert oder den Druck vermindert oder beides zugleich thut, desto mehr nähert sich der ungesättigte Dampf dem Zustande eines vollkommenen Gases, desto genauer folgen dann auch Volum, Druck und Temperatur dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze. Dieser Zustand tritt meistens schon 20 bis 30 Grade über der Siedetemperatur ein. Sobald derselbe erreicht ist, gilt dann für diese Dämpfe ein sehr wichtiges Gesetz, welches lautet:

Die Dampfdichten sind proportional den Moleculargewichten.

Misst man demnach Dichte und Moloculargewicht nach derselben Einheit, indem man die Dichte des Wasserstoffs, dessen Moleculargewicht von den Chemikern gleich 2 angenommen wird, ebenfalls gleich 2 setzt, so ist die Dampfdichte gleich dem Moleculargewicht; setzt man dagegen die Dichte der Luft $= 1$, so ist jene des Wasserstoffs $= 0{,}0691 = \frac{1}{28{,}94}$ und ebenso ist für alle anderen Gase und überhitzten Dämpfe die Dichte $= \frac{1}{28{,}94}$ des Moleculargewichtes.

Zum Belege dieses für den Chemiker sehr wichtigen Satzes mag die folgende Tabelle dienen, deren Inhalt durch die Aufschriften der Columnen hinreichend erklärt ist:

Substanz	Molecular-formel	Molecular-gewicht	Dichte, bezogen auf Wasserstoff = 2	Dichte, bezogen auf Luft = 1
Wasserstoff	HH	2	2	0,0691
Sauerstoff	OO	32	32	1,1056
Schwefel	SS	64	64,06	2,211
Stickstoff	NN	28	28,1	0,9713
Chlor	ClCl	71	71,19	2,453
Chlorwasserstoff .	HCl	36,5	36,10	1,247
Kohlenoxyd . . .	CO	28	27,98	0,967
Quecksilber . . .	Hg	200	201,9	6,976
Kohlensäure . . .	CO_2	44	44,10	1,524
Stickoxydul	N_2O	44	44,10	1,524
Wasser	H_2O	18	18,00	0,622
Cyan	C_2N_2	52	52,26	1,806
Phosphor	P_4	124	126,98	4,388
Benzol	C_6H_6	78	79,76	2,752
Alkohol	C_2H_6O	46	46,68	1,613
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	60	60,29	2,08
Aether	$C_4H_{10}O_2$	74	74,33	2,565

Wie man sieht, stimmen die in der dritten Columne aufgeführten Moleculargewichte stets nahe mit den in der vierten Columne enthaltenen Dichten überein. Die Abweichungen kommen zum Theil auf Rechnung der Beobachtungsfehler, zum Theil beruhen sie auf Abweichungen vom vollkommenen Gaszustande.

Manchmal kommen jedoch auch grössere Abweichungen vor, so dass z. B. die beobachtete Dichte nur die Hälfte (oder noch weniger) der aus dem Moleculargewicht berechneten beträgt. In solchen Fällen liegt eine Zersetzung des Molecüls der Verbindung in zwei (oder mehrere) Theilmolecüle vor. So z. B. zerfällt der Salmiak, NH_4Cl, beim Erhitzen in Ammoniak, NH_3, und Chlorwasserstoff, HCl. Ist diese Zersetzung eine vollständige, so wird auch das Volum doppelt so gross, als das der unzersetzten Verbindung bei derselben Temperatur sein würde. Innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles pflegt aber diese Zersetzung nur eine theilweise zu sein, so dass also beispielsweise der Dampf zum Theil aus unzersetzten Salmiakmolecülen, zum Theil aus Ammoniak- und aus Chlorwasserstoffmolecülen besteht. Die Dampfdichte ist dann eine sogenannte abnorme, deren Werth zwischen der berechneten und der Hälfte derselben liegt. Eine solche theilweise Zersetzung wird Dissociation genannt. Eine nähere Erklärung dieses ins Gebiet der Chemie einschlägigen Gegenstandes würde hier zu weit führen; man vergleiche diesbezüglich des Verfassers Abhandlung „Beiträge zur chem. Statik“ in Pogg. Ann., Bd. CXXXI, Seite 55.

Es sind also zwei ganz verschiedene Ursachen, welche eine Differenz zwischen der beobachteten und der aus dem Moleculargewicht berechneten Dampfdichte herbeiführen können, nämlich die Dissociation und die Abweichung vom vollkommenen Gaszustande. Erstere kommt nicht bei allen Substanzen vor und nimmt mit steigender Temperatur zu, letztere kommt bei allen und zwar in desto höherem Grade vor, je näher der Dampf (das Gas) dem Condensationspunkte ist. Die Dichte des gesättigten Dampfes weicht daher immer mehr oder weniger von der aus dem Moleculargewicht berechneten ab, wie im folgenden Paragraphen näher gezeigt werden wird.

57 **Das specifische Gewicht gesättigter Dämpfe.** Würden die überhitzten Dämpfe (Gase), während man sie durch Abkühlen oder Comprimiren bis zu ihrem Sättigungspunkte bringt, stets den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac genau folgen, so wäre es sehr leicht, das specifische Gewicht der gesättigten Dämpfe im Vergleich mit Wasser oder, was dasselbe sagt, das Gewicht der Volumeinheit des Dampfes zu berechnen. Die Dichte im Vergleich mit Luft derselben Temperatur und Spannkraft bliebe nämlich genau constant. Man brauchte also nur das Gewicht der Volumeinheit Luft für jenen Druck und jene Temperatur zu berechnen, welche der gesättigte Dampf

besitzt und dieses mit der Dampfdichte zu multipliciren. Z. B. ist die normale Dampfdichte des Wassers $= \frac{18}{28,94} = 0,622$, d. h. 1 Liter Wasserdampf wiegt 0,622 mal so viel als 1 Liter Luft derselben Temperatur und Spannkraft. Das Gewicht (in Grammen) der Luft vom Volum V (in Litern), der Temperatur t (in Graden Cels.) und der Spannkraft f (in Millimetern) ist aber gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{1,293\,V.f}{(1+\alpha t)\,760} = \frac{1,293\,V.f}{0,003668\,T\,760} = 0,4639\,\frac{V.f}{T},$$

wobei T die absolute Temperatur $t + 272,6$ bedeutet.

Mithin wäre das Gewicht des Volums V gesättigten Wasserdampfes von der Temperatur t und der Spannkraft f

$$P = 0,622\,\frac{1,293\,Vf}{(1+\alpha t)\,760} = 0,622\,.\,0,4639\,\frac{Vf}{T} = 0,2885\,\frac{V.f}{T} \qquad 1)$$

also das Volum einer Dampfmenge vom Gewichte P

$$V = \frac{(1+\alpha t)\,760\,P}{0,622\,.\,1,293\,.\,f} = \frac{P\,.\,T}{0,622\,.\,0,4639\,f} = \frac{P\,T}{0,2885\,f} \quad .\;.\;. \quad 2)$$

In diesen Gleichungen sind, wie bemerkt, V und P in Litern und Grammen, oder in Cubikcentimetern und Milligrammen, oder endlich in Cubikmetern und Kilogrammen auszudrücken. Setzt man daher in 1) $V = 1$, so erhält man für P das Gewicht von 1 Liter gesättigten Dampfes in Grammen. Da nun 1 Liter Wasser 1000 g wiegt, so erhält man das specifische Gewicht des Dampfes im Verhältniss zu Wasser, wenn man $\frac{P}{1000}$ rechnet. Der reciproke Werth dieses specifischen Gewichtes wird specifisches Volum genannt. Um nicht unnöthigerweise viele Decimalstellen anzuschreiben, rechnet man jedoch häufiger mit P und V, statt mit $\frac{P}{1000}$ und $1000\,V$, d. h. man giebt das Gewicht eines Liters Dampf in Grammen (statt in Kilogrammen) und das Volum eines Grammes Dampf (statt eines Kilogrammes) in Litern an.

Wir wollen als Beispiel das Volum eines Grammes Wasserdampf bei 50° C. berechnen. Aus der Spannkraftstabelle S. 209 finden wir

$$f = 91,98\,\text{mm},\quad T = 272,6 + 50 = 322,6,$$

also

$$V = \frac{322,6}{0,2885\,.\,91,98} = 12,16\ \text{Liter}.$$

Ein Liter dieses Dampfes wiegt daher $\frac{1}{12,16} = 0,0822$ g.

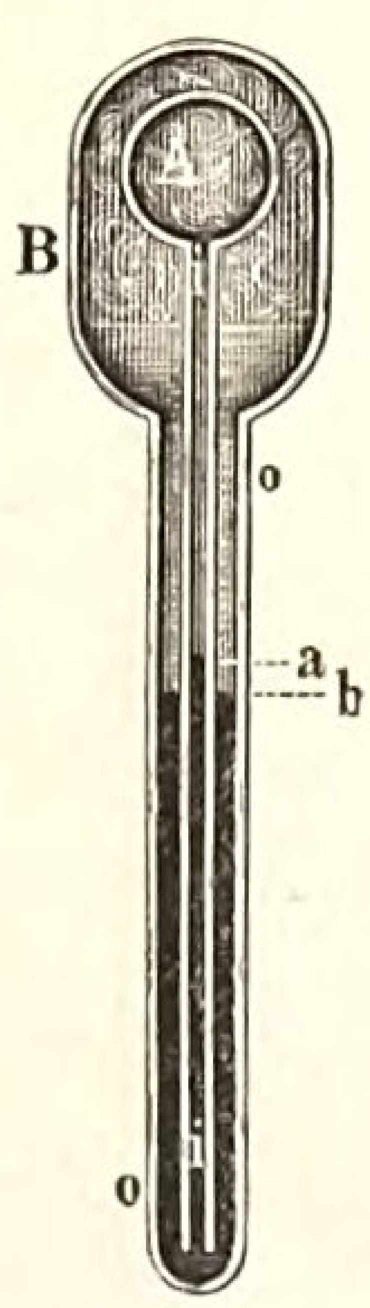
Eine Anzahl so berechneter Werthe findet sich in der unten folgenden Tabelle Spalte 4, wobei jedoch die Zahlen ein klein wenig

differiren, weil bei deren Berechnung für α der Werth 0'00365 entsprechend einem absoluten Nullpunkt $=$ -274 m zu Grunde gelegt wurde.

Wie wir bereits im vorigen Paragraphen hervorgehoben und durch Zahlen belegt haben, stimmen die beobachteten specifischen Gewichte des Dampfes beim Sättigungspunkte und in der Nähe desselben mit den auf diese Weise berechneten nicht genau überein. Dies ergab sich schon aus älteren Beobachtungen von Cagniard de la Tour, dann aus Messungen von Bineau an Ameisensäure, von Cahours an Essigsäure, von Régnault, Hirn, Horstmann, Fairbairn und Tate am Wasserdampf, endlich von Herwig an Dämpfen von verschiedenen Flüssigkeiten; dasselbe zeigten endlich auch die condensirten Gase, Kohlensäure, schweflige Säure und neuestens Sauerstoff, Wasserstoff etc.

Die Untersuchungsmethoden waren theils die schon im vorigen Paragraphen beschriebenen oder Modificationen derselben, theils solche wesentlich eigenthümlicher Art. Zu den letzteren gehören insbesondere die von Fairbairn und Tate angewendeten, die wir kurz beschreiben wollen. Das ebenso einfache als sinnreiche Princip wollen wir zuerst an dem Schema Fig. 146 erläutern. Man denke sich zwei Gefässe A und B mit nach abwärts angesetzten Röhren ii und oo in einander gesteckt, so dass das äussere Gefäss B mit der verschlossenen Röhre oo das innere ganz einschliesst. Die Communication beider ist durch die Quecksilbersäulen unterbrochen. Beide Räume A und B sind luftleer, A enthält eine gewogene kleine Menge Wasser (vom Gewicht P), B enthält einen grossen Ueberschuss von Wasser. Das Ganze denke man sich auf eine höhere, genau messbare Temperatur t gebracht. Offenbar wird, so lange nicht alles Wasser in A verdampft ist, sowohl in A als in B die gleiche Spannung, nämlich jene, welche dem Maximum der Spannkraft für die Temperatur t entspricht, herrschen. Es wird daher die innere Quecksilbersäule constant um jene Höhe ab die äussere Säule überragen, welche dem Drucke der Wassersäule über b entspricht. Sobald nun aber mit allmälig steigender Temperatur t endlich alles Wasser in A völlig verdampft ist, muss beim weiteren Erwärmen die Spannkraft des in B enthaltenen gesättigten Dampfes grösser werden, als die Spannkraft des in A enthaltenen ungesättigten Dampfes.

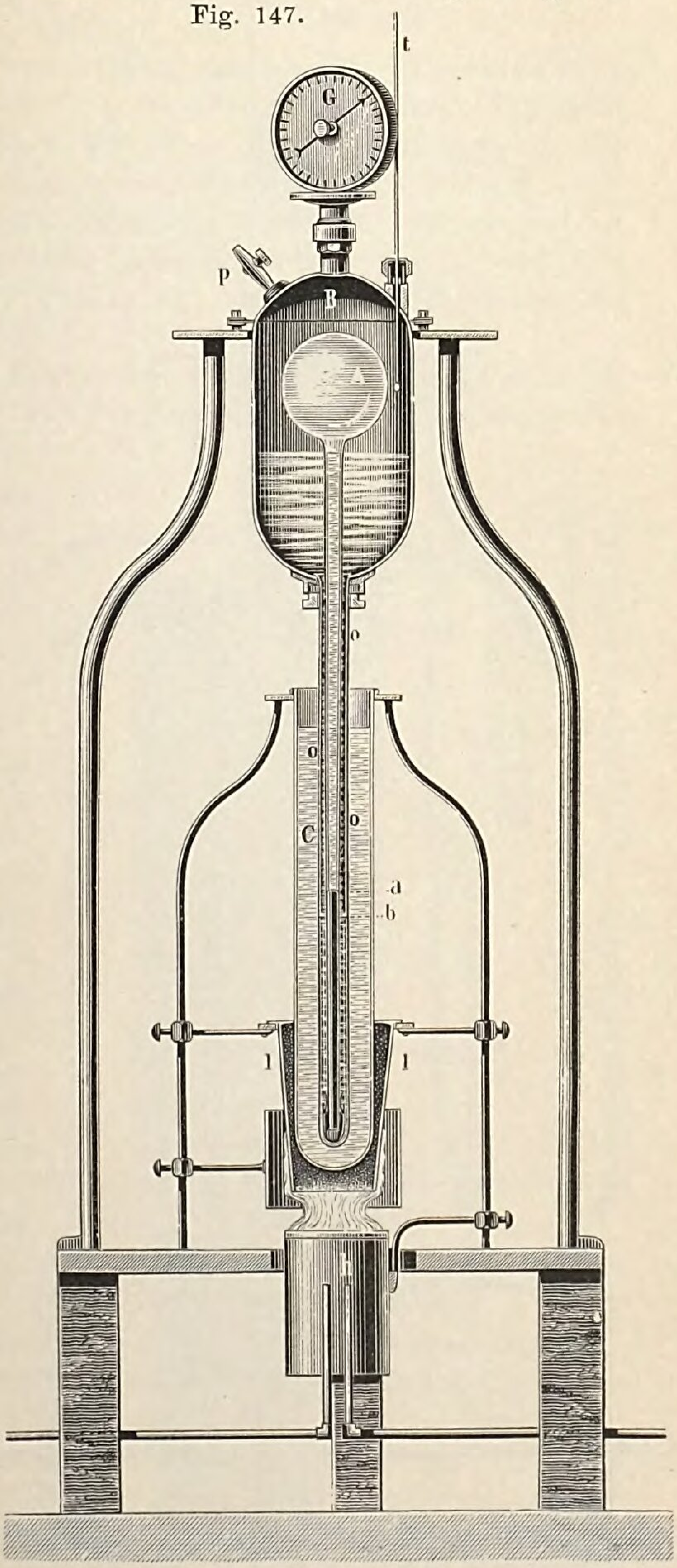
Fig. 146.



Man beobachtet also jene Grenztemperatur t, bis zu welcher die Höhendifferenz ab constant bleibt, und ermittelt durch Kalibration das Volum V des Gefässes A bis zum Theilstriche a. Man hat dann Gewicht P, Volum V und Temperatur t des eben noch gesättigten Dampfes; den Druck f erhält man aus den Spannkraftstabellen mittelst t und hat demnach alle Elemente zur Berechnung des gesuchten

specifischen Gewichtes des bei t^0 gesättigten Dampfes. Nach diesen Erörterungen wird der Leser nun auch in den Abbildungen Fig. 147 und Fig. 148 sich zurechtfinden, welche wir mit gütiger Erlaubniss des Verfassers R. Rühlmann's Handbuch der mechan. Wärmetheorie entnehmen. Das Gefäss *B* ist aus Kupfer und zerlegbar mit angesetzter Glasröhre *o o*, das Gefäss *A* ein Glasballon mit angeschmolzener Glasröhre *i i*, *p* ist ein Hahn, *G* ein Manometer, welches eigentlich entbehrlich ist, da man den Druck aus den Angaben des Thermometers *t* ableiten kann. *C* ist ein Oelbad, welches in einem Sandbade steht. Die Erwärmung geschieht theils durch den Gasbrenner *e e e*, Fig. 148 (a. f. S.), theils durch den Brenner *h*.

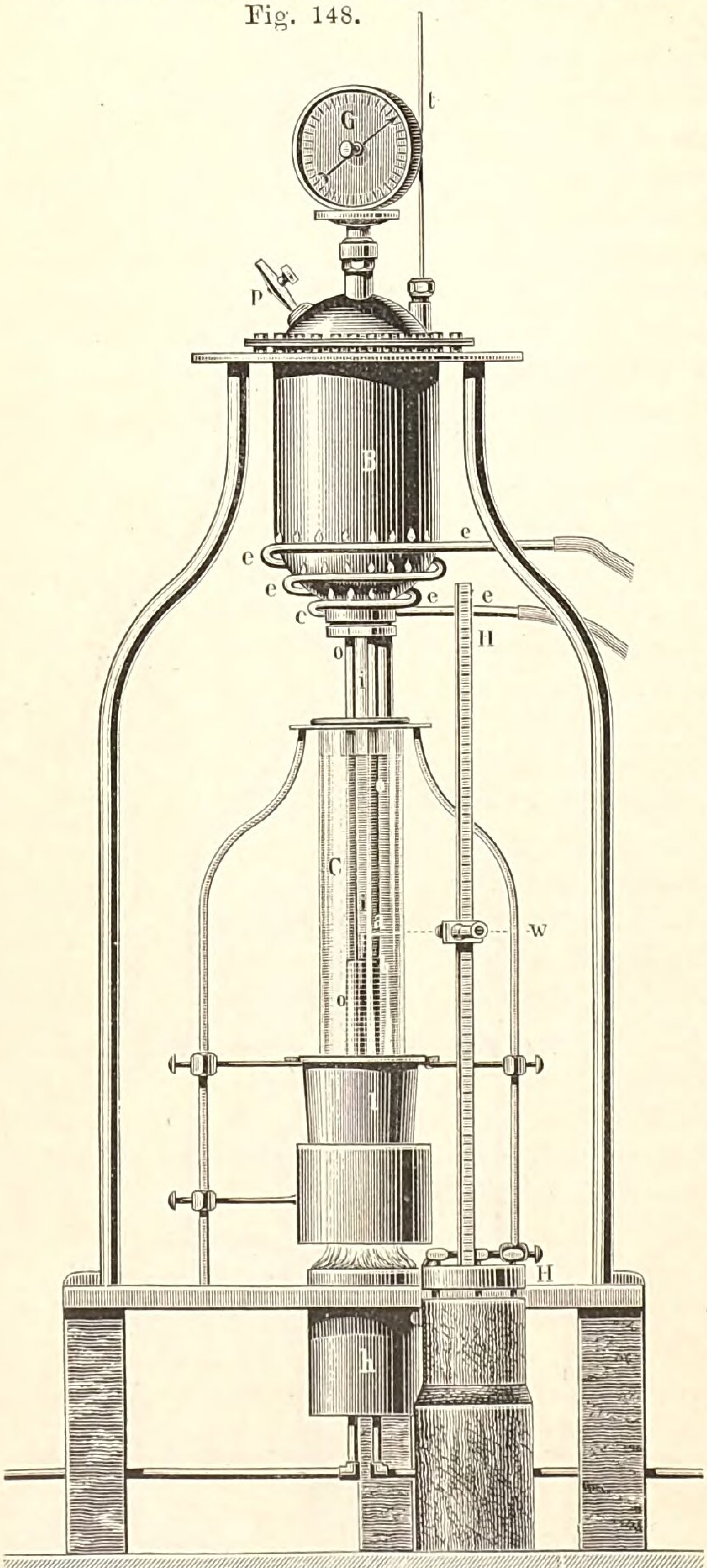
Fig. 147.



Beim Versuche wird zuerst der Ballon *A* sammt Röhre wie ein Barometer gefüllt und eine gewogene Wassermenge in einem Fläschchen eingeführt. Dann wird die vorläufig verschlossene Röhre *i i* in die mit Quecksilber bis oben gefüllte weitere Röhre *o o* gestülpt und wieder geöffnet. Nach Entfernung des überschüssigen Quecksilbers wird der Ballon *A* mittelst eines (nicht abgebildeten) Dreifusses befestigt, dann das Gefäss *B* luftdicht verschlossen, durch den Hahn *p*,

ausgepumpt, mit Wasser gefüllt und letzteres durch längeres Kochen von aller Luft befreit, worauf p neuerdings verschlossen wird. Das Weitere ist bereits erklärt.

Fig. 148.



Für Temperaturen unter 100° wurde der Apparat modificirt, so zwar, dass unten beide Röhren offen waren und in ein offenes Quecksilberreservoir mündeten. Die Temperatur des eben überschrittenen Sättigungspunktes wurde dann aus der Höhe des Druckes abgeleitet, indem die Messungen von Régnault zur Grundlage dienten. Diese letzteren Versuche beruhen also auf einem anderen Principe.

Wir geben die Resultate von Fairbairn und Tate auszugsweise in der nachfolgenden Tabelle Spalte 2 (S. 253). Die genannten Physiker haben aus denselben eine empirische Relation abgeleitet. Bezeichnet man mit F den Druck in Kilogrammen auf den Quadratmeter, so ist das specifische Gewicht des gesättigten Dampfes:

$$S = 0{,}02562 + \frac{17098}{F + 246{,}07}.$$

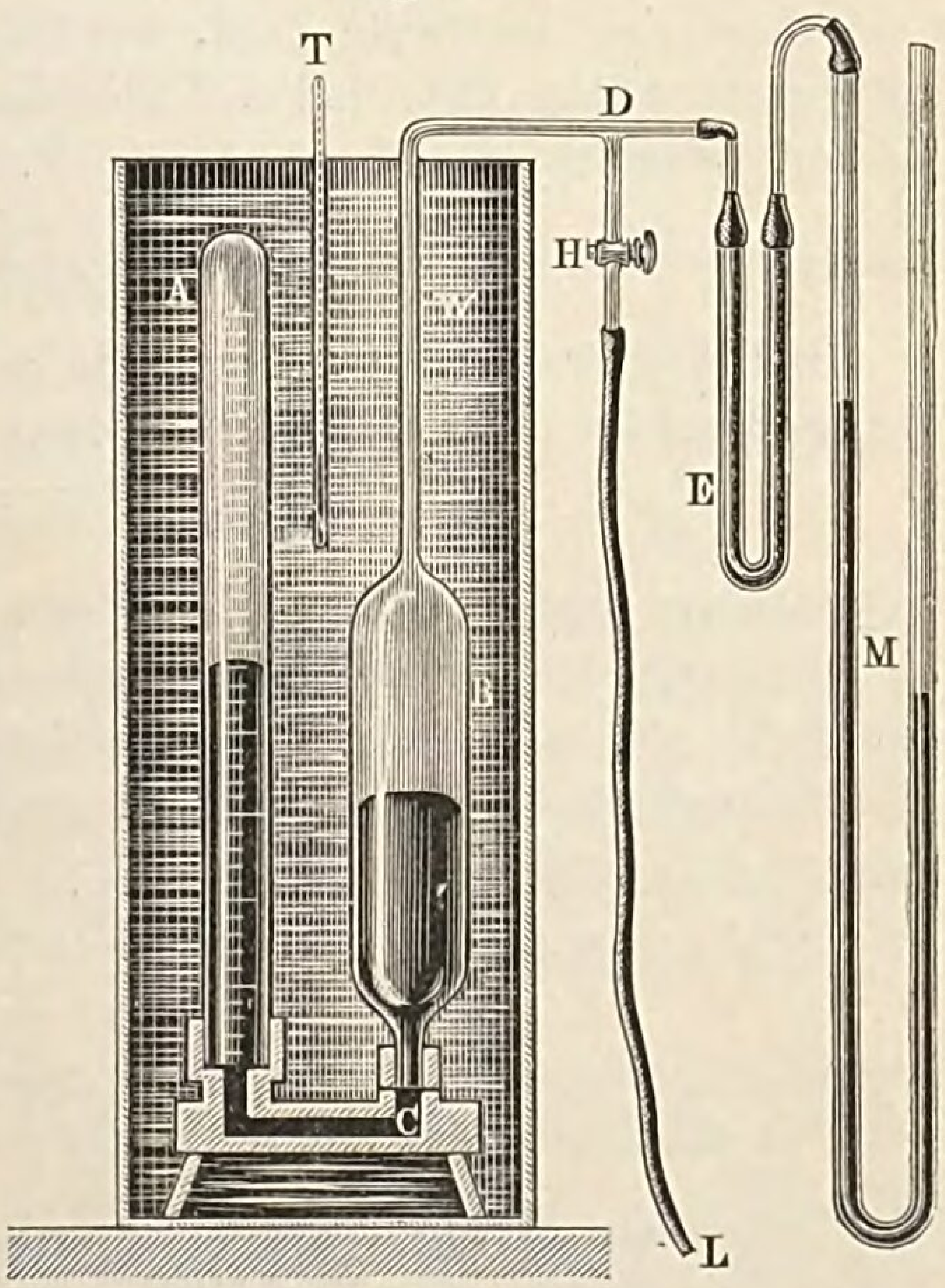
Da ein Quecksilberprisma von 1 qm Basis und 1 mm Höhe 13,596 kg wiegt, so ist ein Druck von 1 mm Quecksilberhöhe 13,596 mal so gross als der eines Kilogramms auf 1 qm.

Man hat daher für F einzusetzen $\frac{f}{13,596}$, falls man den Druck in Millimetern Quecksilberhöhe einführen will.

Herwig[1]) hat eine Untersuchung der specifischen Gewichte gesättigter Dämpfe mittelst eines von Wüllner construirten Apparates nach einer Methode ausgeführt, welche als eine Vervollkommnung der Gay-Lussac'schen Methode angesehen werden kann. Wie bei dieser wird nämlich ein abgewogenes Flüssigkeitsquantum bei bestimmter Temperatur in Dampf verwandelt. Das zugehörige Volum wird aber diesmal bei jenem Drucke gemessen, welcher dem Maximum der Spannkraft gleich kommt.

Es muss deshalb, zum Unterschied von Gay-Lussac's Verfahren, der Druck, unabhängig von der Temperatur, willkürlich veränderlich sein. Wir geben in Fig. 149 eine schematische Zeichnung des Apparates, welche uns die Anordnung der Hauptheile übersehen lässt; eine genaue Zeichnung und Beschreibung findet sich in Wüllner's Lehrbuch, 2. Aufl., Bd. III, S. 665. In dem heizbaren Wasserbade W befindet sich das mit Volumscala versehene gläserne Dampfrohr A von 50 cm Länge und 4 cm Durchmesser, welches durch einen Canal C der eisernen Fussplatte mit dem Glasgefässe B und weiterhin über D einerseits mit dem Chlorcalciumrohr E und dem Manometer M, andererseits mit der Luftpumpe (Compressions- oder Verdünnungspumpe) in Verbindung steht. Das Rohr A wird zuerst mit Quecksilber gefüllt, dann wird ein Glaskügelchen mit der gewogenen Flüssigkeitsmenge eingeführt und das Rohr in der Fussplatte befestigt. Das Volum etwa vorhandener Luft wird durch Messung bei verschiedenem Drucke ermittelt. Nach dem Zerplatzen des Kügelchens wird zuerst eine constante Temperatur des Bades, dann mittelst der Pumpe ein solcher Druck hergestellt, bei welchem sicher alle Flüssigkeit in Dampf verwandelt ist, dann der Druck allmälig bis zum Sättigungspunkte erhöht

Fig. 149.



[1]) Pogg. Ann., Bd. CXXXVII.

und das Dampfvolum bestimmt. Dabei stellte sich heraus, dass die Condensation der Dämpfe schon bei einem etwas kleineren Drucke beginnt, als dann der constante Druck beträgt, welcher dem Maximum der Spannkraft gleich kommt.

Wir haben diese Anomalie, welche insbesondere bei Gemischen von Dampf und Gas in höherem Grade vorkommt, bereits im §. 51 erwähnt.

Herwig hat aus seinen Versuchen ebenfalls eine empirische Relation abgeleitet, welche einen ziemlich einfachen Zusammenhang zwischen der wirklichen Dichte Δ der gesättigten Dämpfe, ihrer normalen (aus dem Moleculargewichte berechneten) Dichte D und der absoluten Temperatur $T = t + 272{,}6^0$ ausspricht. Dieses empirische Gesetz lautet:

$$\Delta = D \,.\, 0{,}0595 \sqrt{T}.$$

0,0595 ist eine constante Zahl, welche nach Herwig für alle von ihm untersuchten Dämpfe (Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Wasser, Aether, Bromäthyl) geltend bleibt. Z. B. ist das Moleculargewicht des Wassers $= 18$, also die normale Dampfdichte $D = \frac{18}{28{,}94} = 0{,}622$.

Bei $30{,}82^0$ C. ist demnach die wirkliche Dichte des gesättigten Wasserdampfes nach Herwig's Formel:

$$\Delta = 0{,}622 \,.\, 0{,}0595 \sqrt{30{,}82 + 272{,}6} = 0{,}6457,$$

während sie nach Régnault's Messungen beträgt: 0,6469.

Um mittelst der Relation von Herwig das Volum eines Grammes gesättigten Wasserdampfes in Litern zu erhalten, brauchen wir nur in Gleichung 2) §. 57 für $P = 1$ zu setzen und statt 0,622 den Werth $0{,}622 \,.\, 0{,}0595 \sqrt{T}$ zu substituiren.

Wir erhalten

$$V = \frac{T}{0{,}622 \,.\, 0{,}0595 \sqrt{T} \,.\, 0{,}4639 f} = \frac{36{,}23 \sqrt{T}}{0{,}622 f} = \frac{58{,}25 \sqrt{T}}{f}.$$

Allgemein erhalten wir für einen gesättigten Dampf, dessen normale Dampfdichte (im Verhältniss zu Luft gleicher Temperatur und Spannkraft) $= D$ ist, das Volum eines Grammes $V = \frac{36{,}23 \sqrt{T}}{D f}$ Liter.

Die nach Herwig's Relation berechneten Volumina des gesättigten Wasserdampfes fallen jedoch beträchtlich kleiner aus, als die von Fairbairn und Tate gefundenen, wie man aus den beispielsweise berechneten Werthen in Spalte 5 der nachfolgenden Tabelle ersehen kann.

Ausser den empirischen Gleichungen von Fairbairn und Tate und von Herwig besitzen wir noch eine von Clausius aus der mechanischen Theorie der Wärme abgeleitete Gleichung, welche das speci-

1	2	3	4	5
Temperatur in Celsiusgraden	Volum eines Grammes gesättigten Wasserdampfes in Litern			
	nach den Beobachtungen von Fairbairn und Tate	nach der Berechnung von Clausius	aus dem Moleculargewicht unter Annahme des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes berechnet	nach Herwig's Relation berechnet
58,20	8,275	8,23	8,38	7,72
68,51	5,334	5,29	5,41	
70,75	4,920	4,83	4,94	
79,40	3,438	3,43	3,52	
92,65	2,150	2,11	2,18	1,92
117,16	0,943	0,947	0,991	0,85
124,16	0,759	0,769	0,809	
130,67	0,635	0,639	0,674	
134,86	0,584	0,569	0,602	
139,21	0,497	0,505	0,537	
144,74	0,450	0,437	0,466	0,384

fische Gewicht der Dämpfe aus der latenten Wärme, den Spannkraftstabellen der Dämpfe und dem mechanischen Wärmeäquivalent zu berechnen gestattet. Wir können diese Formel hier noch nicht ableiten, geben jedoch einige nach derselben berechneten Werthe in der vorstehenden Tabelle, Spalte 3, um zu zeigen, wie nahe dieselben mit den zehn Jahre später ermittelten Werthen von Fairbairn und Tate übereinstimmen.

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die Abweichungen der Dampfvolumina von den aus dem Moleculargewicht mittelst des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes abgeleiteten Werthen innerhalb der hier eingehaltenen Temperaturgrenzen nicht gross sind, dass man daher die letzteren immerhin als Annäherungswerthe benutzen darf. In der folgenden, aus der vorigen Auflage herübergenommenen Tabelle sind zum bequemeren Gebrauche die specifischen Gewichte und die specifischen Volumina des Wasserdampfes in der angegebenen Weise für abgerundete Temperaturwerthe berechnet enthalten.

Folgende Tabelle lässt übersehen, wie rasch mit steigender Temperatur das specifische Gewicht des gesättigten Wasserdampfes steigt. Um dies noch anschaulicher zu machen, ist die Zunahme der Dichtigkeit in Fig. 131 auf S. 207 von 100^0 an durch die Curve *bfg* dargestellt, und zwar so, dass dieselbe Länge, welche, als Ordinate aufgetragen, eine Spannkraft von 760 mm repräsentirt, für diese Curve

Temperatur *t*	Spannkraft *f*	Specifisches Gewicht (Wasser = 1) oder Gewicht eines Liters gesättigten Dampfes in Kilogrammen	Specifisches Volum (Wasser = 1) oder Volum eines Kilogrammes gesättigten Dampfes in Litern
0	4,6	0,00000491	203521
+20	17,4	0,00001731	57767
50	92,0	0,00008314	12030
100	760,0	0,00059470	1681
120	1491,3	0,00105764	945
160	4651,6	0,00313690	317
180	7646,4	0,00492866	203
200	11688,9	0,00721669	140

eine Dichtigkeit 0,0005947 darstellt, dass also der Höhenunterschied zwischen zwei auf einander folgenden Horizontallinien einem Dichtigkeitsunterschied von 0,0005947 entspricht.

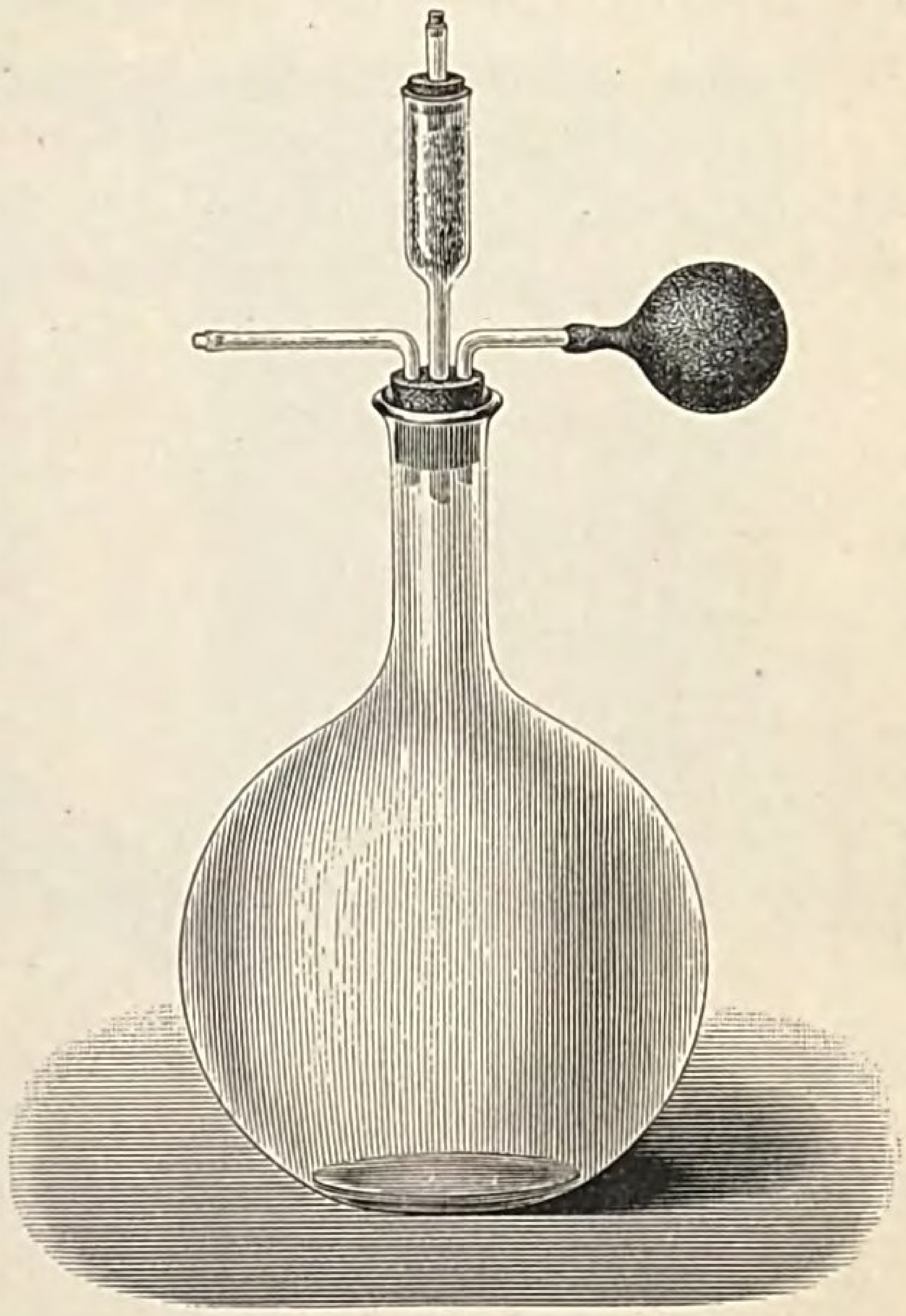
58 **Condensation der Dämpfe.** Die Condensation ist der umgekehrte Vorgang zur Verdampfung, verhält sich also zu dieser analog, wie das Erstarren zum Schmelzen. Gesättigte Dämpfe werden sowohl durch Abkühlung allein, als durch Druckerhöhung allein, sowie durch beide Mittel zusammen tropfbar flüssig gemacht, und zwar muss die geringste Abkühlung oder Compression sogleich eine Verflüssigung eines Theiles des Dampfes zur Folge haben.

Ungesättigte Dämpfe oder Gase müssen erst durch Abkühlung oder Compression oder beide Mittel zugleich in gesättigte Dämpfe verwandelt werden, bevor eine theilweise Verflüssigung eintreten kann. Man hat schon lange vermuthet, dass die Gase sich nur dadurch von den gewöhnlichen Dämpfen unterscheiden, dass sie noch weit von ihrem Sättigungspunkte entfernt seien.

Der Condensationspunkt entspricht also dem Siedepunkte und ist wie dieser vom Druck abhängig. Es ist nun eine interessante Thatsache, dass auch eine der Unterkühlung analoge Verzögerung des Flüssigwerdens beobachtet wird. Es scheint, dass Wasserdampf unter Umständen etwas unter den Condensationspunkt abgekühlt werden kann, wenn derselbe keine Staubtheile enthält, dass aber die Anwesenheit von solchen die Condensation einleitet. Ein hierher gehöriges Experiment ist folgendes. In einen grossen Glasballon (Fig. 150) giebt man etwas reines Wasser, welches eben den Boden bedeckt, und verschliesst ihn mittelst eines Korkes mit drei Bohrungen. Eine derselben führt mittelst Kautschukschlauches zu einer Kautschukbirne

(oder auch zu einer Pumpe) mittelst welcher man die Luft rasch etwas verdichten und dann wieder verdünnen kann. Eine zweite Bohrung führt zu einer mit Baumwolle angefüllten Röhre, die dritte Bohrung zu einer einfachen Rohrmündung. Die beiden letzteren sind mit Korken verschlossen.

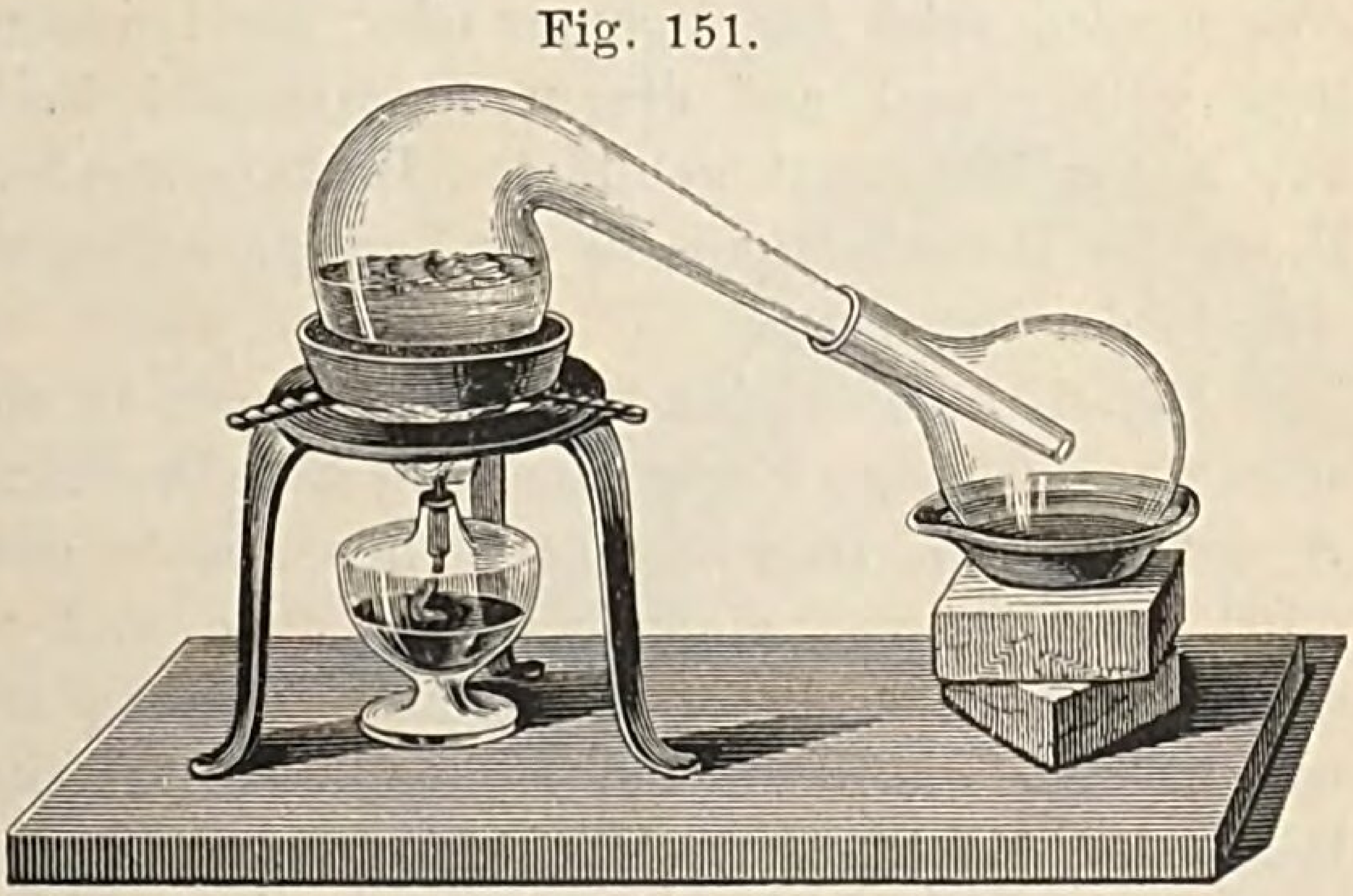
Fig. 150.



Durch Umschwenken des Wassers benetzt man die Wände und lässt dann den Ballon mehrere Stunden ruhig stehen, bis sich die Luft mit Wasserdampf gesättigt und aller Staub ins Wasser abgesetzt hat. Drückt man dann auf die Birne, so wird durch diese Compression, wie wir später hören werden, die Luft und der Wasserdampf etwas erwärmt und durch Aufnahme von Wasser rasch neuerdings gesättigt. Beim Wiederaufblähen der Birne tritt etwas Abkühlung ein, aber man bemerkt hiervon zunächst gar keine Wirkung.

Dasselbe negative Resultat erhält man, wenn man vor dem Versuche mittelst der Birne Luft durch die Baumwolle eingesaugt hat, welche dabei durch eine Art Filtration aller Staubtheilchen beraubt ist. Saugt man aber einige Male durch die dritte Bohrung unfiltrirte staubhaltige Luft ein, so erzeugt nachher jede Ausdehnung der Birne einen deutlichen Nebel, der sich nach Kurzem zu deutlich sichtbaren Wasserkügelchen zusammenballt, während jede Compression der Birne sofort den Nebel wieder zu klarem, durchsichtigem Dampf auflöst. Dieses Phänomen wird noch auffälliger, wenn man in den Ballon etwas rauchige Luft von der Spitze einer Kerzenflamme oder eine Spur Tabakrauch etc. eingesaugt hat. Diese fremden festen Bestandtheile erleichtern also den Beginn der Condensation,

Fig. 151.

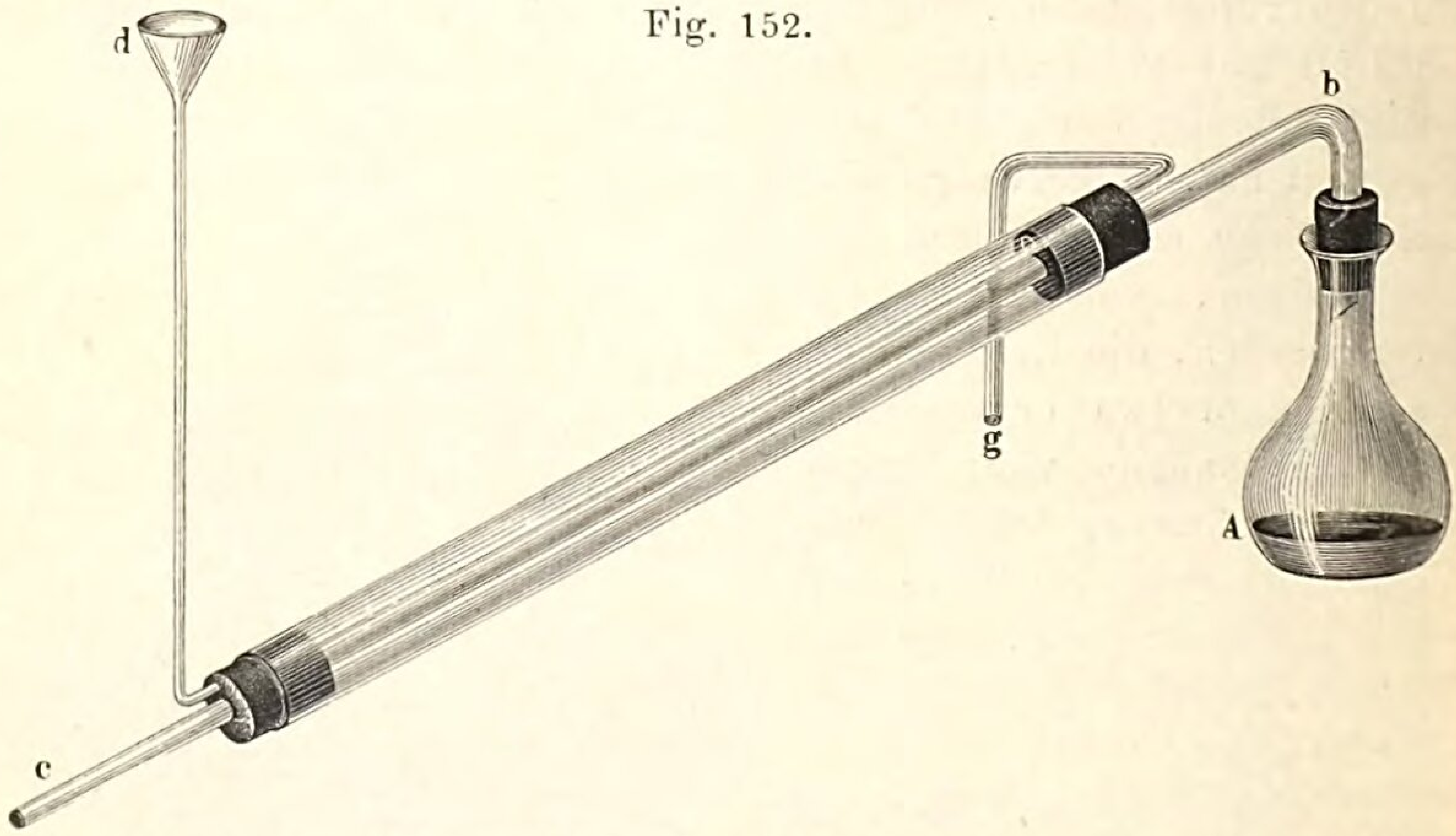


welche sonst einzutreten zögert, obwohl die Condensationstemperatur bereits unterschritten ist. Auf diese Weise erklärt man auch die häufige Bildung von Nebeln im Dunstkreise grösserer Städte.

Auf der Verdampfung und darauf folgenden Condensation beruht die Destillation, ein zur Reindarstellung von flüchtigen Flüssigkeiten viel gebrauchter und wichtiger Process.

Eine der einfachsten Vorrichtungen zur Destillation ist die in Fig. 151 (a. v. S.) abgebildete. Die durch irgend welche fremde, weniger flüchtige Substanzen verunreinigte Flüssigkeit, welche durch Destillation.

Fig. 152.



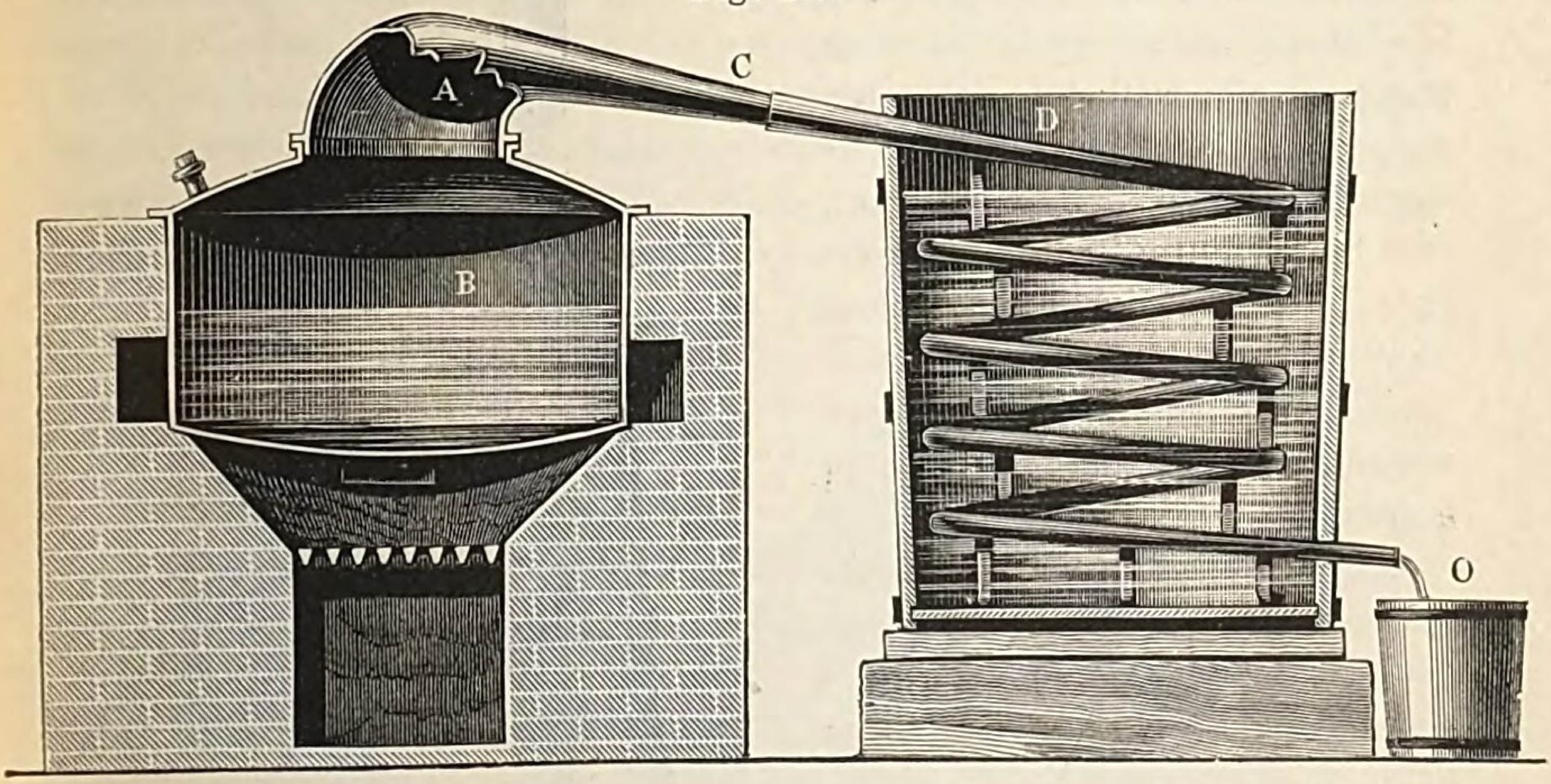
gereinigt werden soll, wird in der Retorte *a* erwärmt, deren Hals in der Vorlage *b* steckt. Diese Vorlage wird dadurch kühl gehalten, dass sie in einer Schale mit kaltem Wasser liegt. Der besseren Abkühlung wegen wird auch Löschpapier oder ein Leinwandlappen auf die Vorlage gelegt und auf diesen fortwährend kaltes Wasser getröpfelt. Die in der Retorte *a* gebildeten Dämpfe werden theils schon in dem Halse der Retorte, theils in der Vorlage selbst verdichtet und sammeln sich in der letzteren.

Fig. 152 stellt eine für Destillationen in chemischen Laboratorien sehr zweckmässige Form eines kleinen Destillirapparates dar. Die in *A* entwickelten Dämpfe entweichen durch das Glasrohr *bc*, dessen mittlerer Theil von einem weiteren oben und unten durch Korke geschlossenen Glasrohre (sogenannten Liebig'schen Kühler) umgeben ist, welches die Stelle des Kühlgefässes vertritt. In dieses Kühlrohr lässt man das kalte Wasser durch das Rohr *d* eintreten, wogegen das mehr oder weniger erwärmte Wasser bei *g* wieder aus dem Kühlrohre austritt.

Fig. 153 stellt einen Apparat dar, wie er zu Destillationen in grösserem Maassstabe gebraucht wird. Das Gemisch, aus welchem eine Flüssigkeit durch Destillation gewonnen werden soll, befindet sich in der meist aus Kupferblech verfertigten Blase *B*. Auf dieser sitzt

der Helm *A*, welcher mit einem in das Kühlrohr *D* mündenden Rohre *C* versehen ist. Das schraubenförmig gewundene Kühlrohr befindet sich in einem mit kaltem Wasser gefüllten Bottich. Die durch

Fig. 153.

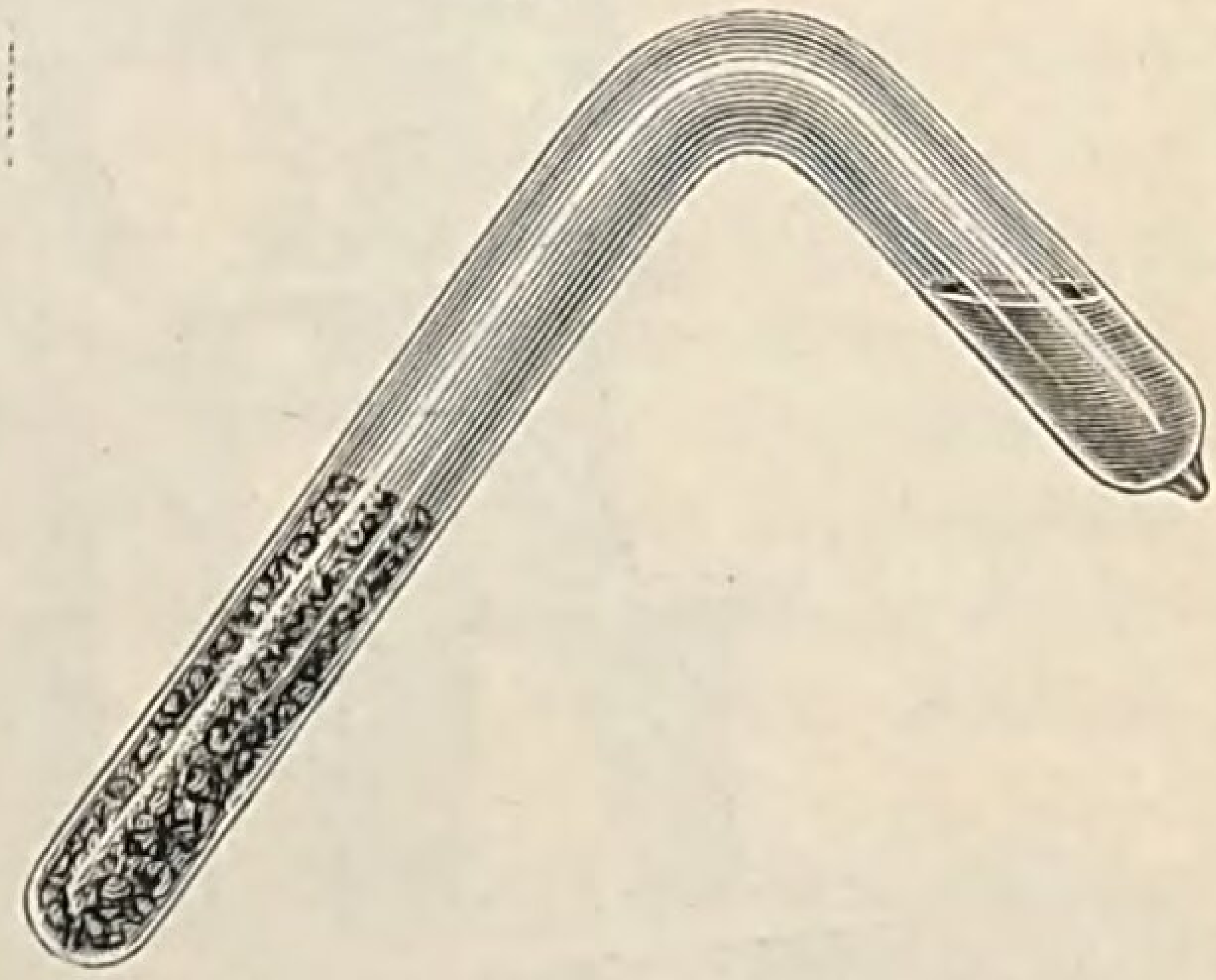


Condensation der Dämpfe im Kühlrohre gebildete Flüssigkeit fliesst bei *O* aus demselben in ein untergestelltes Gefäss ab.

Das Kühlwasser lässt man kalt von unten einströmen und warm geworden oben abfliessen.

Condensation der Gase. Es ist zuerst H. Davy und Faraday gelungen, solche Gase zu condensiren, welche man bis dahin für 59
permanent gehalten hatte. Das Verfahren, dessen sie sich bedienten, bestand darin, die Gase in einer gebogenen, starken, vollkommen verschlossenen Glasröhre zu entwickeln. Die Gase condensiren sich dann durch ihren eigenen Druck. Ein Beispiel wird dies klar machen.

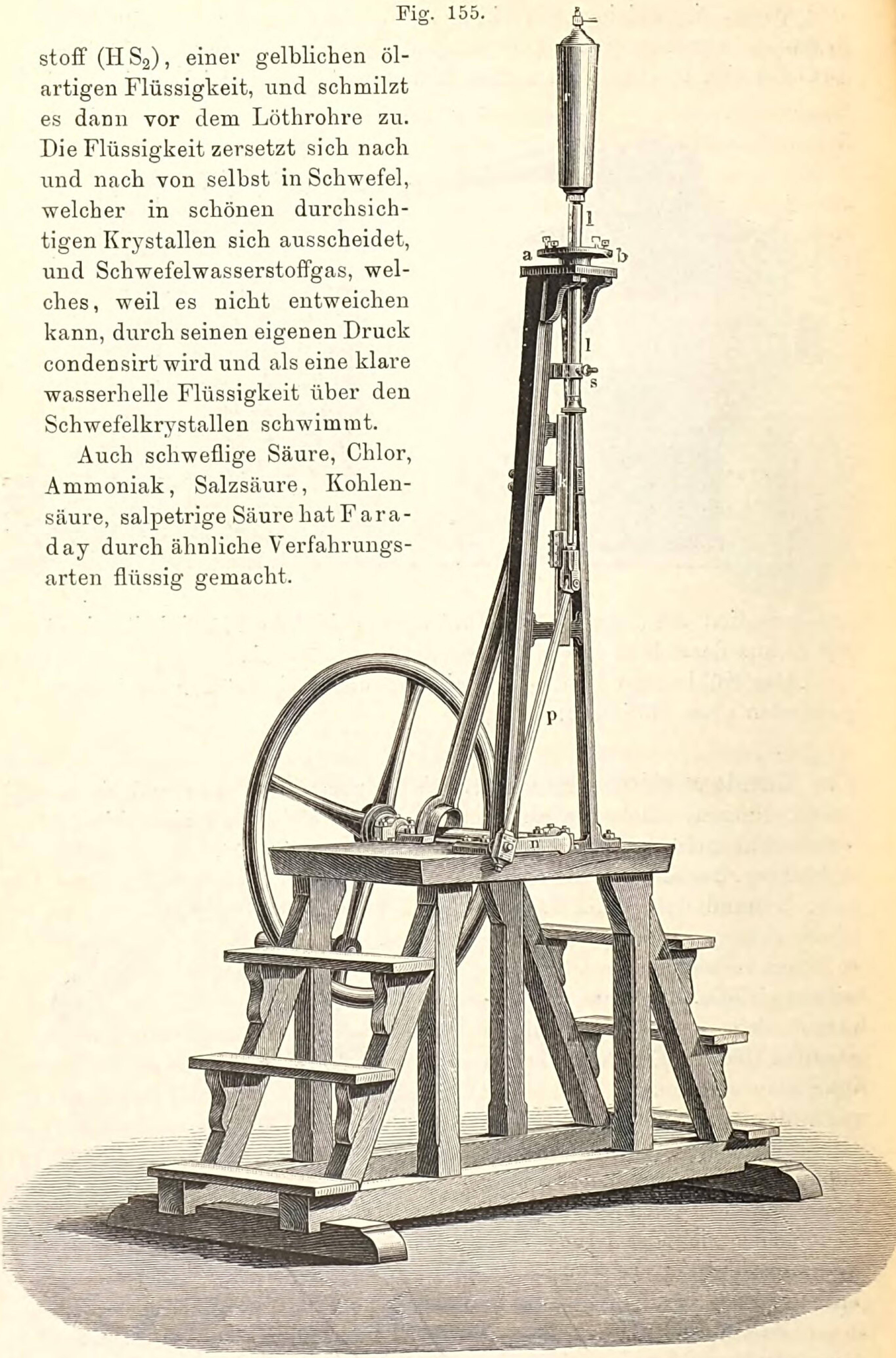
Fig. 154.



Man bringe in eine starke Glasröhre etwas Cyanquecksilber, schmelze die Röhre zu und biege sie, wie Fig. 154 zeigt. Wenn man nun das längere Ende dieser Röhre, in welchem sich das Cyanquecksilber befindet, mittelst einer Spirituslampe vorsichtig erwärmt, so bildet sich Cyangas, welches sich am anderen Ende verdichtet, wenn man dasselbe in kaltes Wasser eintaucht.

Um Schwefelwasserstoffgas zu verdichten, füllt man ein starkes Glasrohr ungefähr bis auf $1/3$ des Inhaltes mit Doppeltschwefelwasser-

Fig. 155.



stoff (HS_2), einer gelblichen öl-artigen Flüssigkeit, und schmilzt es dann vor dem Löthrohre zu. Die Flüssigkeit zersetzt sich nach und nach von selbst in Schwefel, welcher in schönen durchsichtigen Krystallen sich ausscheidet, und Schwefelwasserstoffgas, welches, weil es nicht entweichen kann, durch seinen eigenen Druck condensirt wird und als eine klare wasserhelle Flüssigkeit über den Schwefelkrystallen schwimmt.

Auch schweflige Säure, Chlor, Ammoniak, Salzsäure, Kohlensäure, salpetrige Säure hat Faraday durch ähnliche Verfahrungsarten flüssig gemacht.

Thilorier hat zuerst einen Apparat construirt, um eine ziemlich bedeutende Menge Kohlensäure zu condensiren; die Anwendung desselben ist aber gefährlich, indem er nicht die nöthige Garantie gegen Explosionen bietet; und in der That sind schon mehrere Unglücksfälle durch Platzen des Thilorier'schen Apparates entstanden. Natterer in Wien hat aber einen sehr zweckmässigen, ganz sicheren Apparat zur Verdichtung der Kohlensäure construirt, welchen Fig. 155 darstellt; l ist ein Rohr, welches dem zur Ladung einer Windbüchse

Fig. 156.

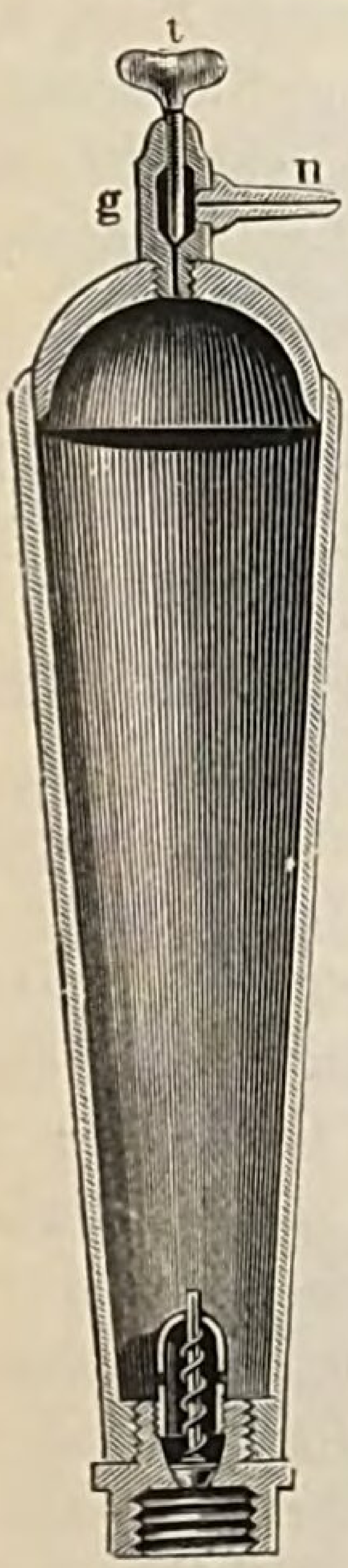
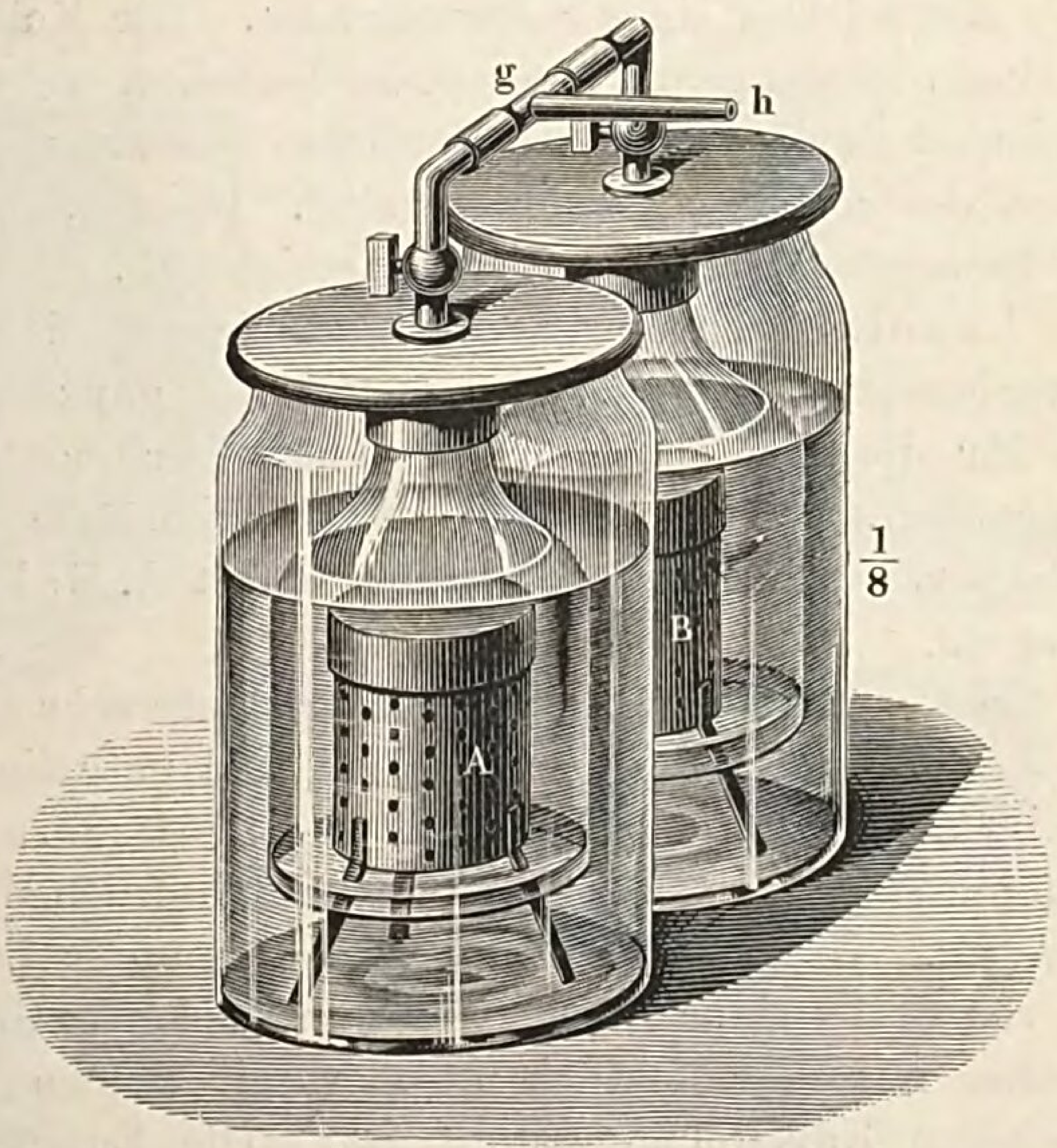


Fig. 157.



dienenden Rohre entspricht. Während das Rohr, welches zum Laden der Windbüchse dient, am unteren Ende einfach eine Oeffnung hat, durch welche die äussere Luft eintritt, so ist hier diese Oeffnung mit einem kurzen messingenen Ansatzrohre (Fig. 155 s) versehen, an welches der Kautschukschlauch angesteckt wird, der zu einem mit Kohlensäure gefüllten Gasometer oder zu einem Apparate führt, in welchem beständig Kohlensäure entwickelt wird. In unserer Figur ist dieser Schlauch weggelassen.

Oben ist an den Lauf l eine starke Flasche r von Schmiedeeisen oder Stahl aufgeschraubt, welche dem Windbüchsenkolben entspricht und auch ähnlich eingerichtet ist; da, wo sie auf die Röhre aufgeschraubt wird, befindet sich nämlich ein Ventil, welches sich nach innen öffnet und nach aussen schliesst. Die auf einen Druck von 150 Atmosphären geprüfte Flasche ist in Fig. 156 im Durchschnitt dargestellt. Oben ist ein eiserner Aufsatz g angesetzt, in welchen eine horizontale messingene Röhre n mit feiner Oeffnung mündet. g ist in der Mitte durch-

bohrt, so dass, wenn man die Schraube *t* bis zu einer gewissen Grenze in die Höhe schraubt, das Gas aus der Flasche durch *g* und das Rohr *n* ausströmen kann; wenn aber *t* heruntergeschraubt wird, so ist die Ausflussöffnung verschlossen. Der untere Theil der Flasche *r* ist während des Einpumpens mit einem auf die Metallplatte *ab* aufgeschraubten Kupfergefäss umgeben, welches mit Eiswasser oder einer Kältemischung (Schnee und Kochsalz) gefüllt wird, um die gehörige Abkühlung zu bewirken.

Das Einpumpen des Gases in die Flasche geschieht mit Hülfe einer Kurbel und eines Schwungrades. Die Kolbenstange *k* ist unten an einem messingenen Querstücke befestigt, welches zur Sicherung der verticalen Bewegung durch Coulissen geführt wird, welche auf beiden Seiten des Gestelles angebracht sind. Die Art, sowie die Uebertragung der Bewegung ist aus der Figur ersichtlich.

Lenoir und Forster in Wien liefern diesen Apparat neuestens in verbesserter Gestalt. Das Gestell ist ganz von Eisen, das Behältniss für die Kältemischung zweckmässiger montirt und ein Zählwerk beigegeben, um die Anzahl der Kolbenstösse zu registriren. Eine verbesserte liegende Construction liefert A. Schultz in Wien, Alleegasse 43.

Ein zur Entwickelung der Kohlensäure sehr zweckmässiger Apparat ist in Fig. 157 (a. v. S.) in $^1/_8$ bis $^1/_{10}$ der natürlichen Grösse dargestellt. Zwei Gasometer von der Form der Döbereiner'schen Wasserstoff-Zündmaschine sind mit einem gemeinschaftlichen Ausströmungsrohr *gh* versehen. Unter der Glocke eines jeden der beiden Gasometer steht ein von drei Beinen getragenes durchlöchertes Gefäss von Kupferblech, welches mit Marmorstücken (oder mit Stücken eines anderen thonerdefreien Kalksteins) gefüllt ist. Die Entwickelungsflüssigkeit ist verdünnte Salzsäure (1 Wasser auf 1 Salzsäure). Von *gh* aus geht die Kohlensäure zunächst durch ein Chlorcalciumrohr, um sie von Wasserdampf, und dann durch ein Rohr mit doppeltkohlensaurem Natron, um sie von Salzsäure zu befreien; die so gereinigte Kohlensäure gelangt dann durch das schon besprochene Kautschukrohr nach *s* und in das Laderohr *l*.

Vor dem Beginne des Versuches wird das Gewicht des Recipienten bestimmt. Nachdem er aufgeschraubt ist, werden 20 bis 30 Umdrehungen gemacht, worauf man das Gas mit der im Recipienten befindlichen atmosphärischen Luft durch das geöffnete Röhrchen *n* entweichen lässt; hierauf wird dasselbe wieder geschlossen, und nun beginnt erst das eigentliche Comprimiren.

Wenn man in jedes der Gasometer *A* und *B*, Fig. 157, $^1/_2$ kg Marmorstücke eingefüllt hat, so kann man zu pumpen fortfahren, bis aller Kalk verzehrt ist. Es befinden sich alsdann etwas über 300 g flüssiger Kohlensäure im Ballon *r*. Es ist jedoch zweckmässig, während des Pumpens mehrmals den Recipienten abzuschrauben, den

Kolben neu einzuölen und durch Wägung sich zu überzeugen, dass die Pumpe gut arbeitet. Jeder Kolbenhub schafft circa 0,1 g Kohlensäure in die Flasche, so dass etwa 3000 Kolbenhube erforderlich sind, um dieselbe mit 300 g zu füllen.

Wenn man den mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Recipienten, Fig. 156, umkehrt, und die Schraube *t*, welche nun nach unten gerichtet ist, öffnet, so dringt ein Strahl flüssiger Kohlensäure aus dem Röhrchen *n* hervor, welche rasch verdunstet, und dadurch eine bedeutende Wärmeabsorption hervorbringt. In Folge davon findet eine so grosse

Fig. 159.

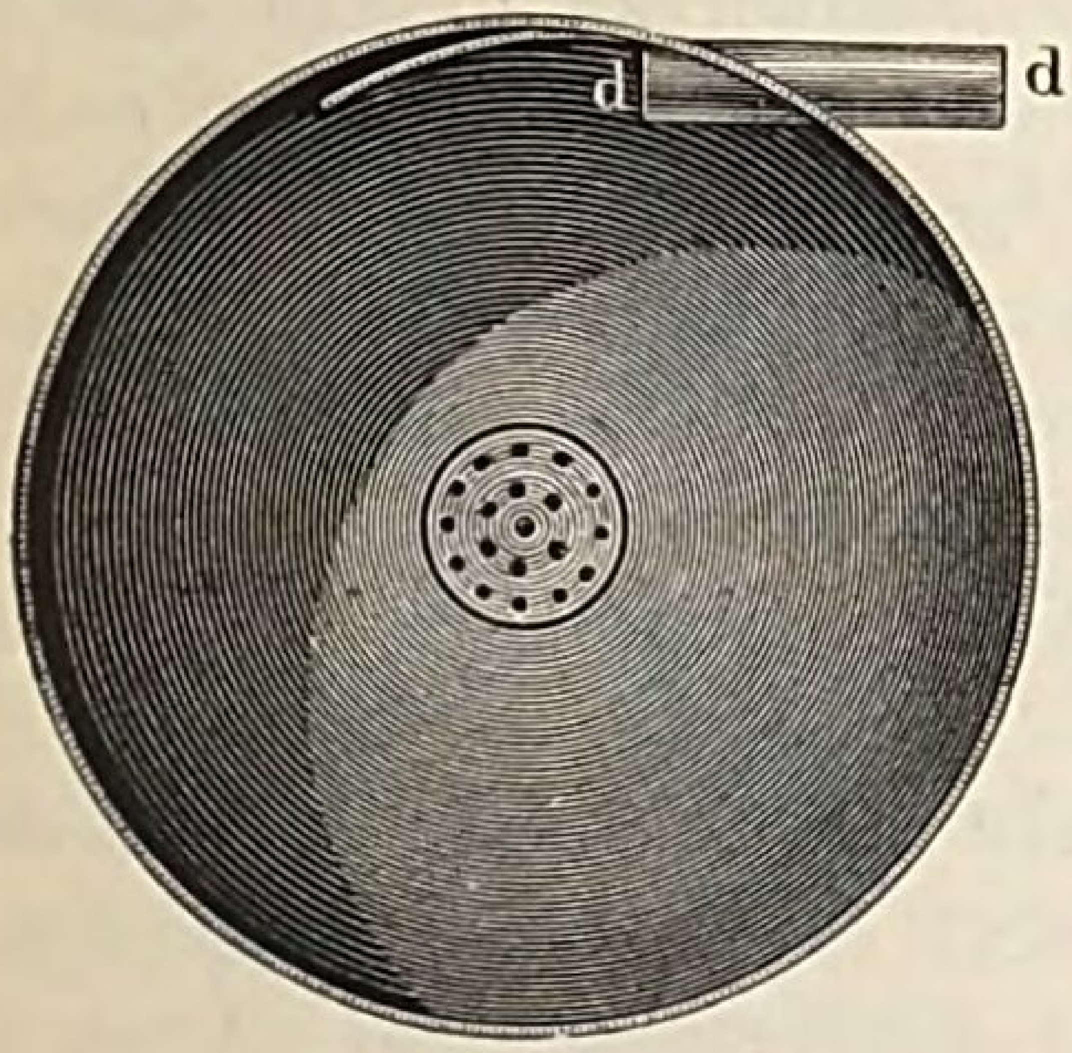


Fig. 158.

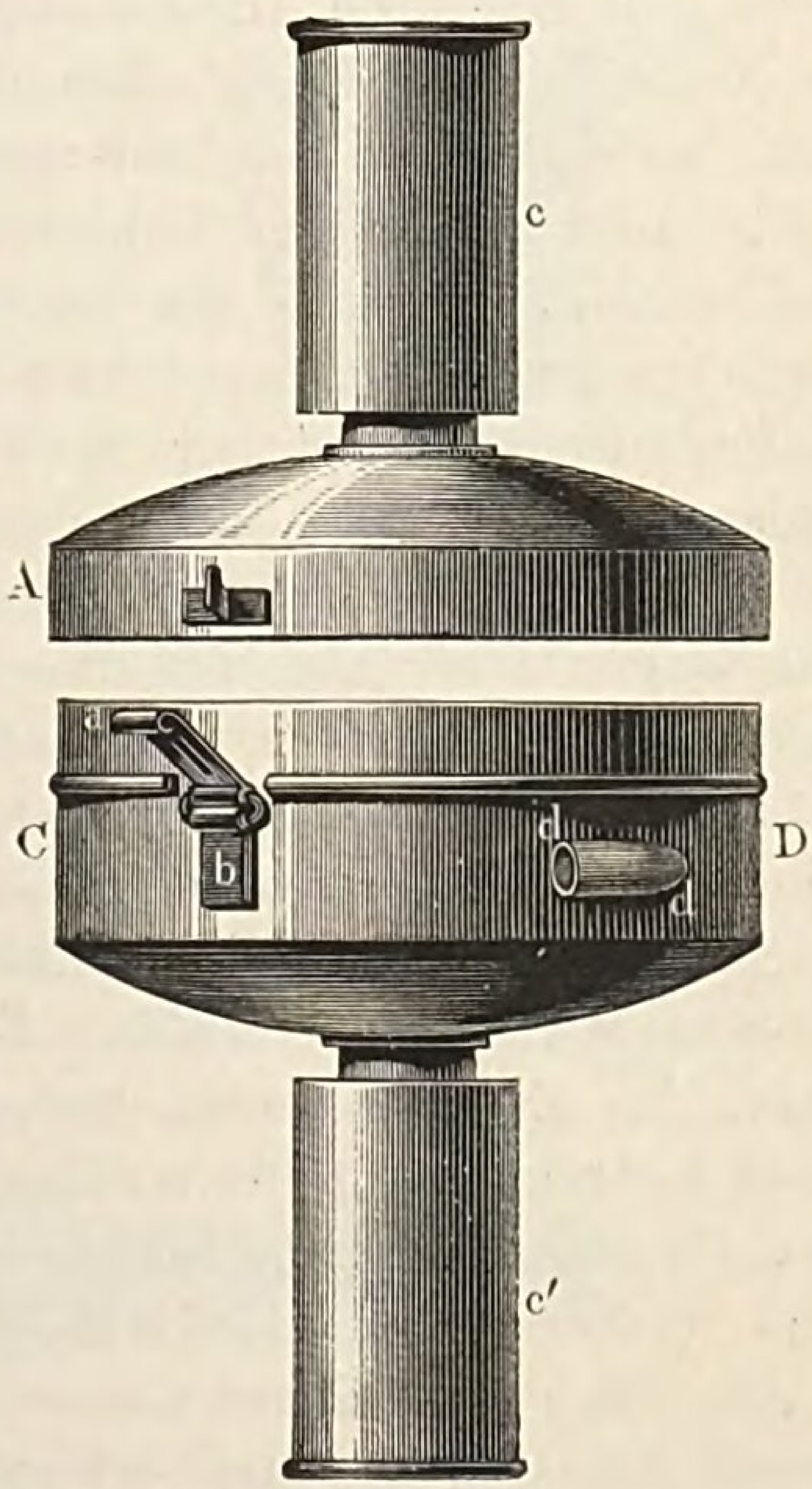
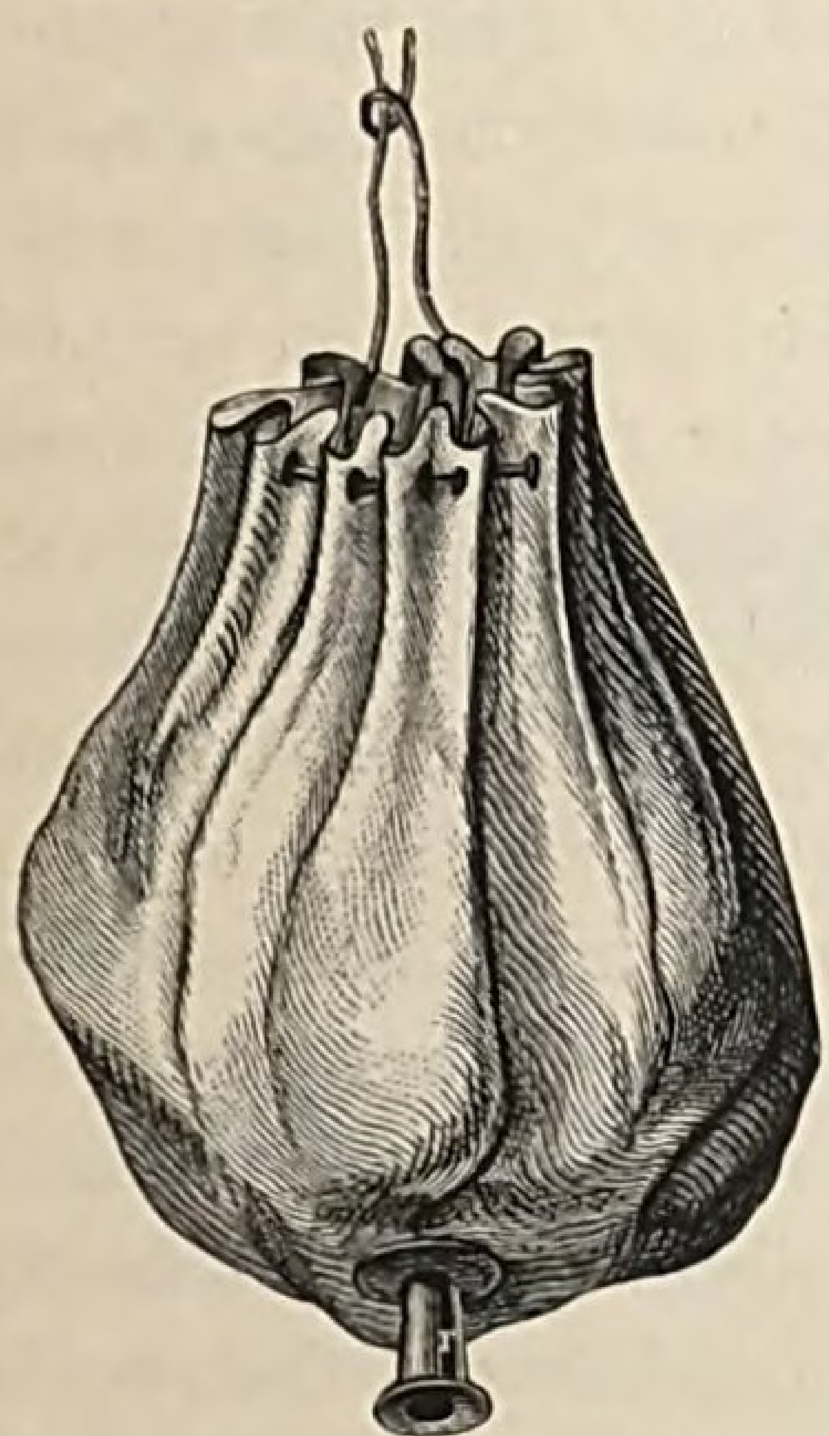


Fig. 160.



Temperaturerniedrigung statt, dass ein Theil der Kohlensäure selbst in den festen Zustand übergeht; es bilden sich schneeähnliche Flocken von Kohlensäure. Um diese feste Kohlensäure zu sammeln, dient der Behälter Fig. 158. Zwei kurze Cylinder von Messingblech, *AB* und *CD*, welche auf der einen Seite mit einem gewölbten Boden geschlossen sind, werden so zusammengesteckt, dass sie einen geschlossenen Raum bilden. Sind die beiden Hülsen zusammengesteckt, so können sie durch zwei Schliessen, von denen in unserer Figur nur die vordere *ab* sichtbar ist, fest zusammengehalten werden. In Fig. 159 ist der untere Theil dieser Vorrichtung im Grundriss dargestellt. Eine Röhre *d* führt in den Behälter hinein; in diese Röhre *d* wird das an der Flasche

Fig. 156 befindliche Röhrchen n hineingesteckt und dann die Schraube t geöffnet. Die Kohlensäure strömt nun in den Behälter Fig. 158, dessen Handgriffe auf beiden Seiten hohl sind, so dass durch die Löcher in den beiden Böden die verdampfende Kohlensäure entweichen kann, während die feste schneeartige in dem Blechgefässe gesammelt wird. Man braucht nur nach Zurücklegung der Schliessen die beiden Theile aus einander zu nehmen, um die feste Kohlensäure herausnehmen zu können.

Statt dieser Blechbüchse verwendet man auch mit Vortheil einen Beutel aus Wollentuch, Fig. 160 (a. v. S), welcher ähnlich wie ein Tabaksbeutel mit Schnüren zusammengezogen werden kann. In der Mitte des kreisförmigen Tuchfleckes ist ein messingenes Röhrchen r eingesetzt, welches über die Ausflussspitze der Kohlensäureflasche gesteckt wird. Die gasförmige Kohlensäure entweicht durch die Poren des Tuchbeutels, während die fest gewordene zurückgehalten wird. Um möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, ist es sehr vortheilhaft, die Kohlensäureflasche vorher in einer Kältemischung recht tief abzukühlen.

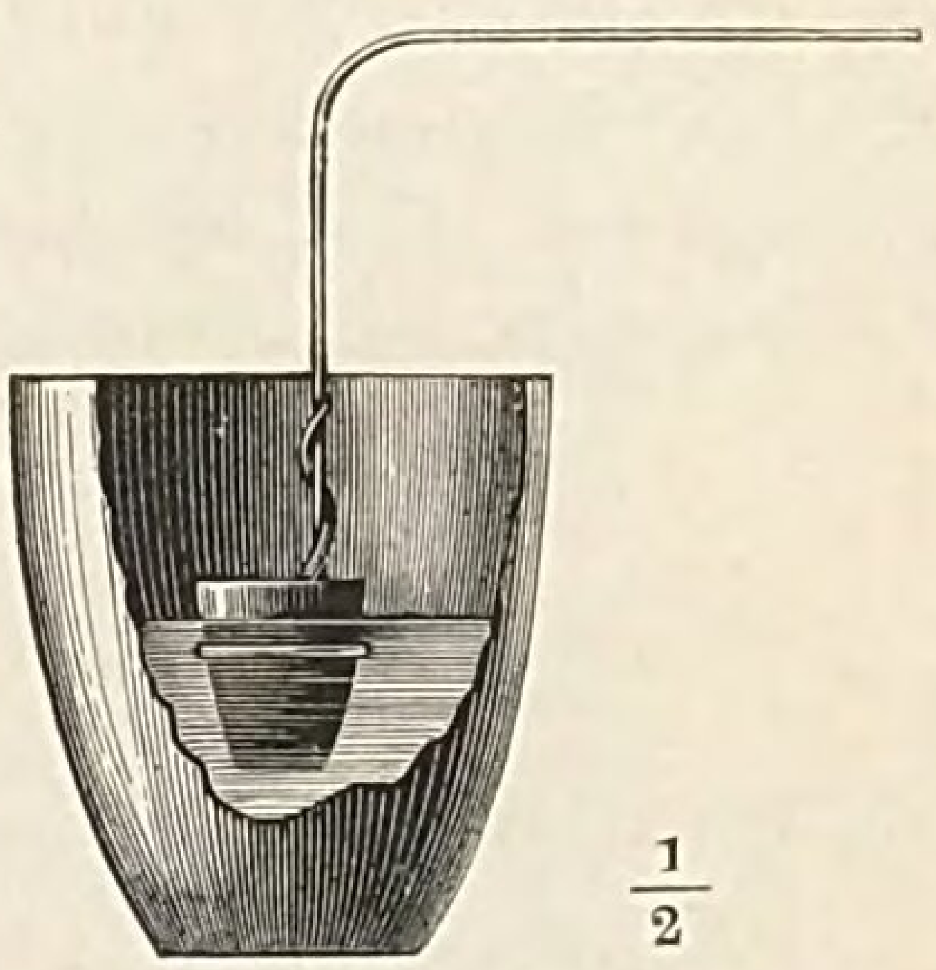
Die feste Kohlensäure hat eine sehr niedrige Temperatur, da sie aber wegen ihrer lockeren Beschaffenheit die Wärme schlecht leitet, kann sie ohne Gefahr mit der Hand berührt werden. Erst beim Drücken mit den Fingern entsteht ein Schmerzgefühl. Will man daher mittelst der condensirten Kohlensäure Abkühlungswirkungen erzielen, so muss man sie in Aether lösen, wodurch man eine Flüssigkeit von etwa — 90^0 erhält. Giesst man solche Lösung auf Quecksilber, das in einer centimeterhohen Schicht den Boden eines Becherglases bedeckt, so gefriert dasselbe in kurzer Zeit. Lässt man einen hakenförmig gebogenen Draht in dasselbe eingefrieren, so kann derselbe nachher zum Herausziehen des erstarrten Quecksilberblockes dienen. Man kann denselben auf einem abgekühlten Amboss hämmern. Taucht man den Quecksilberblock in eiskaltes Wasser, so schmilzt er, während das Wasser gefriert, wobei dasselbe um die niederrieselnden Quecksilberstrahlen herum Eisröhrchen bildet. Tropft man von dem Kohlensäureäthergemisch ein wenig auf den dicken spröden Boden gläserner Gefässe, so gelingt es meistens, diese dadurch zum Springen zu veranlassen, weil die örtliche Zusammenziehung so beträchtlich ist, dass die umgebenden Schichten ihr nicht schnell genug folgen können.

Faraday hat mittelst condensirter Kohlensäure das Quecksilber sogar in einem glühenden Tiegel zum Gefrieren gebracht.

Fig. 161 stellt in $1/2$ der natürlichen Grösse die Zusammenstellung des Apparates dar, mit welchem man diesen schönen Versuch mit sicherem Erfolge ausführen kann. In einen glühenden Platintiegel, dessen Oeffnung ungefähr 4 cm beträgt, wird ein Gemenge von fester Kohlensäure und Aether aus einem etwas weiten Reagenzröhrchen eingegossen. Um das Röhrchen besser handhaben zu können, ist es von

einem Drahtringe gehalten, dessen Enden zu einem Drahtstiele zusammengedreht sind. Nachdem das Gemenge in den glühenden Tiegel eingebracht worden ist, wird ein kleinerer, gleichfalls durch einen Drahtring und einen Drahtstiel getragener Platintiegel, welcher ungefähr zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt ist, in das Gemenge eingesenkt, wie unsere Figur zeigt. Nach einigen Secunden ist das Quecksilber erstarrt. Man kann den aus der Kältemischung herausgehobenen kleinen Platintiegel umkehren, ohne dass das Quecksilber ausfliesst.

Fig. 161.

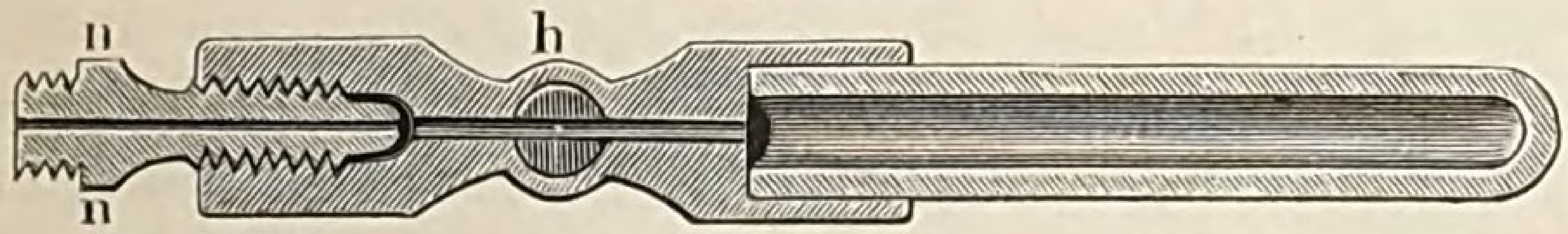


$\frac{1}{2}$

Wenn die aus dem grossen Tiegel entweichenden Aetherdämpfe sich entzünden, so ist dieser Umstand für das Gelingen des Versuches durchaus nicht störend.

Um die verdichtete Kohlensäure in tropfbar flüssigem Zustande zu zeigen, wendet man die Vorrichtung Fig. 162 an. Sie besteht aus einer ziemlich engen, dickwandigen Glasröhre, in deren Messingfassung sich ein Hahn *h* befindet, welchen unsere Figur gerade geöffnet im Durchschnitt zeigt. — Diese Fassung wird an die zu diesem Zwecke mit einem Schraubengewinde versehene Ausströmungsröhre *n*, Fig. 156, angeschraubt. Man dreht nun die Flasche um, so dass *t* unten ist, und öffnet dann den Hahn *h* und die Schraube *t*. — Sobald das Glasrohr mit flüssiger Kohlensäure gefüllt ist, werden *t* und *h* geschlossen, das Glasrohr sammt seiner Fassung von der eisernen Flasche abgeschraubt und in einen dickwandigen Glascylinder gebracht, welcher mit kaltem Wasser gefüllt ist, um dadurch die Gefahr des Zerspringens zu verhindern. Flüssige, in Stahlcylindern enthaltene Kohlensäure bildet übrigens seit einigen Jahren einen Handelsartikel.

Fig. 162.



Lenoir und Forster in Wien liefern mit flüssiger Kohlensäure gefüllte, zugeschmolzene Glasröhren und zwar mit verschieden starker Füllung. Die bei Zimmertemperatur zu $^3/_4$ gefüllten Röhren zeigen das Sieden der Kohlensäure bei Handwärme, wenn man den oberen Theil durch Betropfen mit Aether abkühlt. Die zu $^1/_4$ gefüllten Röhren lassen bei $+25^0$ alle Flüssigkeit in Dampf verwandeln, so dass sie ganz leer erscheinen.

Eine dritte Sorte enthält bei Zimmertemperatur nur Dampf, der sich condensirt, wenn man Aether aufgiesst. Endlich werden Röhren geliefert, welche bei 27^0 C. ganz gefüllt sind und dennoch bis 35^0 er-

wärmt werden können, was sich durch die ausserordentliche Zusammendrückbarkeit der flüssigen Kohlensäure erklärt. Es versteht sich, dass dieser Versuch mit Vorsicht anzustellen ist. Die flüssige Kohlensäure ist äusserst dünnflüssig und zeigt charakteristische Wellenbewegungen.

Die Ausdehnung der flüssigen Kohlensäure bietet eine merkwürdige Erscheinung dar, sie ist nämlich ungefähr viermal so gross als die der Luft; während sich die Luft bei einer Temperaturerhöhung von 0⁰ bis auf 30⁰ um 0,109 ihres Volums ausdehnt, dehnt sich die flüssige Kohlensäure unter gleichen Umständen um 0,423 ihres Volums aus. Es folgt daraus, dass das specifische Gewicht der flüssigen Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen sehr ungleich ist; es ist

bei — 20⁰	0,90
0⁰	0,83
+ 30⁰	0,60

die Dichtigkeit des Wassers gleich 1 gesetzt.

Man kann auch Stickstoffoxydul mit Hülfe des Natterer'schen Apparates verdichten; nur ist es dann räthlich, statt des Oeles Wasser als Schmiermittel zu nehmen, da sich das Oel wie in Sauerstoff entzünden könnte. Das aus der feinen Oeffnung im Röhrchen *n*, Fig. 156, ausströmende Stickstoffoxydul erhält man auch in freier Luft im flüssigen Zustande. Natterer sammelte ein kleines Trinkglas voll dieser Flüssigkeit, die sich bei Weitem länger hielt als feste Kohlensäure. Ein zu diesem Zwecke eigens vorgerichtetes Thermometer sank auf — 105⁰, aus der Flüssigkeit herausgezogen, sank es noch auf — 115⁰, indem es sich mit einer Kruste von festem Stickstoffoxydul überzog. Alkohol von 0,84 specifischem Gewicht wird bei diesen niedrigen Temperaturen zähe, solcher von 0,797 specifischem Gewicht wird bedeutend dickflüssig. Unter einer guten Luftpumpe sinkt die Temperatur dieser Flüssigkeit nach Pictet bis — 140⁰ unter Null.

Um die Verhältnisse näher zu untersuchen, bei denen die Condensation der Gase stattfindet, eignet sich der in Fig. 163 dargestellte Compressionsapparat von Magnus.

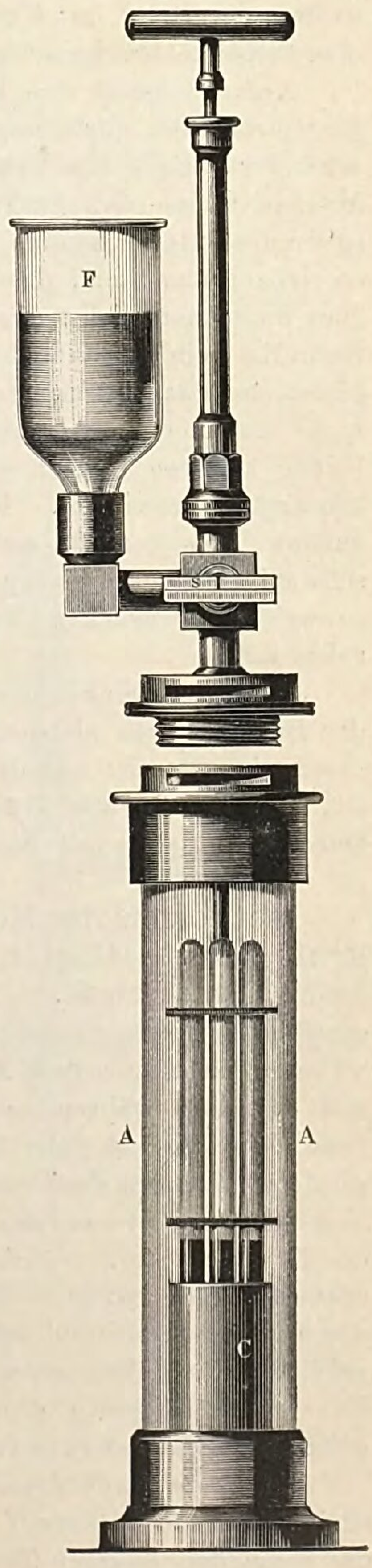
In den Glascylinder *A* wird ein Träger *C* eingesetzt, an welchem mehrere Röhren in Form abgekürzter Heberbarometer befestigt sind, welche, mit Quecksilber abgesperrt, Luft, schweflige Säure, Ammoniakgas oder Cyangas enthalten. Der Apparat wird sodann mit Wasser gefüllt und in seine obere Messingfassung der Aufsatz aufgeschraubt, welchen die Figur zeigt.

Mit Hülfe der Druckpumpe kann man nun den Inhalt des Cylinders *A* in der Weise comprimiren, wie es im ersten Bande, S. 414 bereits angegeben wurde.

Das Röhrchen, welches die Luft enthält, ist graduirt und dient dazu, die Stärke des Druckes zu messen, welchem die anderen Gase

ausgesetzt sind. Ist die Luft bis auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$ ihres ursprünglichen Volums comprimirt, so ist der Druck, welchem die Gase ausgesetzt sind, gleich 2, 4, 8 Atmosphären.

Fig. 163.



Im Anfange steigt das Quecksilber in allen Röhren nahezu gleichmässig; die Gase verhalten sich also nahezu wie die Luft, und dieses Verhalten zeigt jeder Dampf, wenn er nicht im Maximum seiner Spannkraft ist, d. h. wenn ein gegebener Raum noch nicht so viel Dampf enthält, als bei der bestehenden Temperatur möglich ist. Durch fortwährende Compression der genannten Gase wird aber bald dieser Punkt erreicht. Bei einer Temperatur von 15^0 wird die schweflige Säure zu einem gesättigten Dampf, wenn sie durch einen Druck von nahezu vier Atmosphären comprimirt ist. Ist diese Grenze erreicht, so sieht man, wie sich das Innere des Röhrchens, welches die schweflige Säure enthält, gleichsam mit Thautröpfchen bekleidet, weil ein Theil des Gases schon zu Flüssigkeit verdichtet ist. Pumpt man nun noch weiter fort, so wird die schweflige Säure alsbald in eine wasserhelle Flüssigkeit verwandelt.

Dieselben Erscheinungen beobachtet man auch beim Cyangas und beim Ammoniakgas, nur tritt ihre Condensation erst bei einem stärkeren Drucke ein.

Anfangs ist die Volumverminderung in allen vier Röhren gleich, sobald aber für ein Gas der erwähnte Grenzpunkt erreicht ist, wird bei fernerem langsamen Pumpen sein Volum rasch abnehmen, und bald alles Gas in Flüssigkeit verwandelt sein, während der Gipfel der Quecksilbersäule im Luftröhrchen fast unverändert stehen bleibt.

Hat man die drei Gase vollständig zu tropfbaren Flüssigkeiten condensirt, so kann man nun bei Oeffnung des Apparates die umgekehrte Erscheinungsreihe beobachten. Bringt man den Hahn s in eine solche Stellung, dass der Glas-

cylinder A mit dem Wassergefäss F in Verbindung kommt, so tritt das vorher eingepumpte Wasser wieder aus A nach F zurück, die Gase dehnen sich wieder aus. Wenn man den Hahn allmälig dreht, so dass der Druck in A nur nach und nach abnimmt, so beobachtet man folgende Erscheinungen.

Anfangs dehnt sich nur Luft aus; in den anderen Röhren sinkt das Quecksilber nur wenig, bis der Punkt erreicht ist, wo die Spannkraft der Dämpfe dem Druck das Gleichgewicht halten kann; in diesem Moment bilden sich aus der Flüssigkeit Dämpfe, welche das Quecksilber des entsprechenden Röhrchens nun so rasch niederdrücken, dass es alsbald den Stand des Quecksilbers in der Luftröhre erreicht hat. Dies findet natürlich zuerst beim Ammoniak statt. Schliesst man den Hahn in dem Augenblick wieder, wo sich die Ammoniakdämpfe gebildet und das Quecksilber niedergedrückt haben, so steht nun in der Luft- und in der Ammoniakröhre das Quecksilber gleich hoch, in den beiden anderen Röhren aber hat sich noch gar kein Gas aus der Flüssigkeit entwickelt. Lässt der Druck ferner nach, so wird sich zunächst aus dem flüssigen Cyangas, zuletzt aber aus der flüssigen schwefligen Säure wieder Gas bilden, und das Quecksilber alsbald so weit niederdrücken, dass es gleiche Höhe mit dem in der Luftröhre hat.

Das rasche Sinken des Quecksilbers rührt daher, dass, wenn einmal der Druck so weit abgenommen hat, dass er der Spannkraft der bei dieser Temperatur aus der Flüssigkeit sich bildenden Dämpfe gleich ist, nun alsbald alle Flüssigkeit in die Gasform übergeht und das Quecksilber sehr rasch niederdrückt.

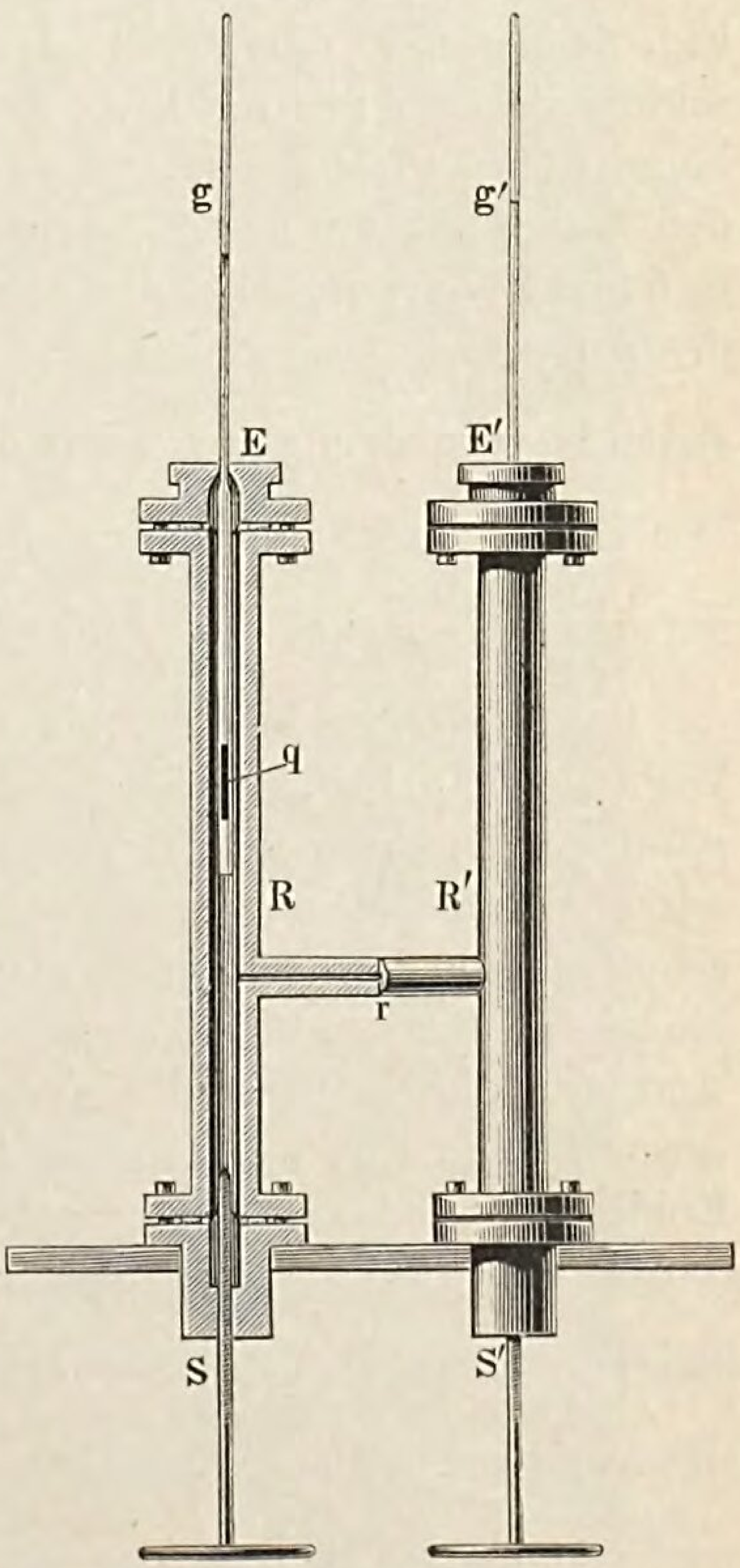
60 **Isothermische Methode zur Bestimmung der Spannkraft der gesättigten Dämpfe, kritische Temperatur und kritischer Druck.** Die im vorausgegangenen Paragraphen beschriebenen Versuche enthalten die Grundlage der bereits in §. 44 erwähnten isothermischen Methode der Spannkraftsbestimmung. Hält man nämlich während der Compression eines überhitzten Dampfes (und als solcher ist jedes Gas zu betrachten) die Temperatur constant, so steigt zunächst der Druck unter gleichzeitiger Abnahme des Volums. Von dem Momente an, wo das Spannkraftsmaximum erreicht ist, bleibt der Druck constant, während der nun gesättigt gewordene Dampf sich zu verflüssigen beginnt. Erst wenn Alles flüssig geworden ist, steigt der Druck wieder und zwar sehr rasch in die Höhe, während die gebildete Flüssigkeit nur wenig an Volum abnimmt. Jener während der Verflüssigung constant bleibende Druck ist also die gesuchte Spannkraft für die angewendete Temperatur.

Es entsteht nun die Frage, was geschieht, wenn man diesen Versuch bei immer höherer Temperatur wiederholt. Offenbar erhält man dann die den höheren Temperaturen entsprechenden höheren Spann-

kräfte. Der englische Physiker Andrews hat das Verdienst, bei solchen mit Kohlensäure angestellten Versuchen zuerst entdeckt zu haben, dass man hierbei an eine Grenze der Temperatur und des Druckes gelangt, oberhalb welcher sich das Verhalten wesentlich ändert, indem keine Condensation mehr eintritt und der Druck auch nicht mehr constant bleibt.

Der zu solchen Versuchen geeignete Apparat von Andrews stimmt im Wesentlichen mit Pouillet's Apparat, Bd. I, S. 514, überein; er besteht (Fig. 164) aus zwei vertical gestellten, kalt gezogenen kupfernen Röhren R und R' von grosser Stärke, welche durch eine horizontale Röhre r mit einander in Verbindung stehen. Durch die mit starken Liderungen versehenen oberen Endstücke E und E' gehen zwei dickwandige Glasröhren g und g', welche nach oben in sehr feine, am Ende verschlossene Capillarröhren endigen. Eine dieser Röhren enthält Luft und dient gewissermaassen als Manometer, die andere enthält Kohlensäure. Diese beiden Gase sind durch Quecksilbertropfen q abgesperrt. Die unteren Endstücke der Kupferröhren sind mit wohl anschliessenden stählernen Schrauben S und S' versehen, welche beim Hineindrehen das im Apparat enthaltene Wasser oder Oel comprimiren und so auf die eingeschlossenen Gase einen Druck bis zu 500 Atmosphären auszuüben gestatten. Die vorstehenden Theile der Glasröhren können durch umgebende Bäder auf verschiedene hohe oder niedrige constante Temperaturen gebracht werden.

Fig. 164.



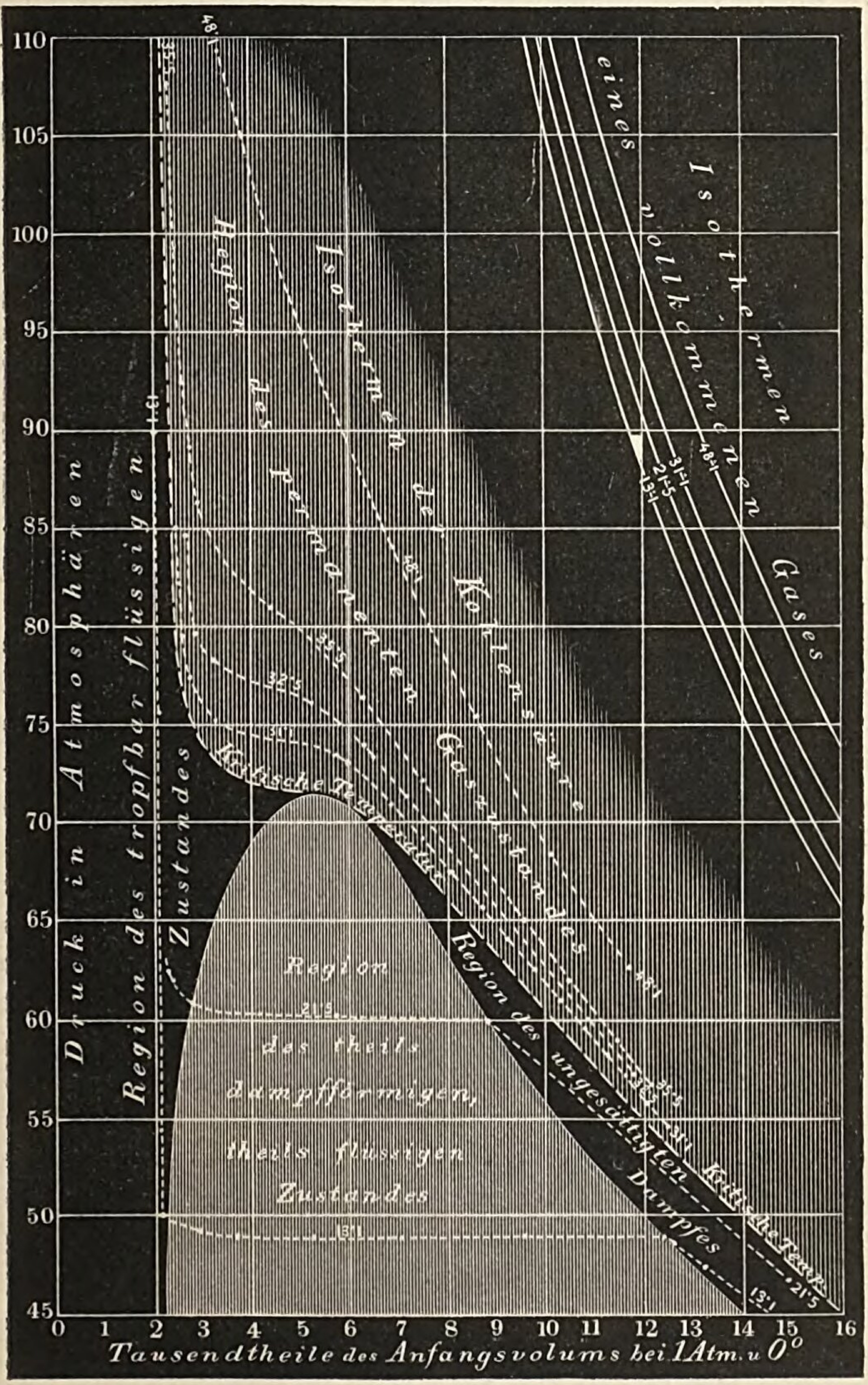
Die bei den Compressionsversuchen erhaltenen Volumina und Drucke hat nun Andrews zur Construction einer Schaar von Isothermen verwendet, welche das Verhalten des Gases am übersichtlichsten darstellen. Das Verfahren ist dabei ganz analog, wie bei der Darstellung der Isothermen eines vollkommenen Gases (§. 28). Auch hier wäre die vollkommenste Darstellung mittelst einer räumlichen Fläche zu erreichen, wie wir das daselbst für die Temperaturfläche eines vollkommenen Gases gezeigt haben. Die Fig. 140 wäre dann

die Projection dieser Temperaturfläche und der auf ihr eingezeichneten Isothermen auf ihre Basis. Wir kommen später auf eine ähnliche Darstellung der Zustände des Wassers zurück. Das Volum der Kohlensäure (und zwar das des Gases und der Flüssigkeit zusammen) wird als Abscisse, der Druck in Atmosphären als Ordinate aufgetragen.

Da ferner der Maassstab der Abscissen und Ordinaten ein viel grösserer sein muss als jener, den wir in Fig. 67, S. 117 angewendet haben, und wir doch mit der ganzen Zeichnung nicht über den Raum einer Blattseite hinausgehen wollen, so bringen wir nur das interessanteste Stück des ganzen Curvensystems zur Abbildung. Wir denken uns also in Fig. 165 längs der Abscisse wiederum eine am linken Ende verschlossene, am rechten Ende durch einen Kolben verschliessbare, 5 m lange Röhre so angelegt, dass das verschlossene linksseitige Ende an den Nullpunkt zu liegen kommt. Die Röhre sei in 1000 Theile von je 5 mm Länge getheilt; die Zahlen 0 bis 16 bedeuten also Tausendstel des Anfangvolums. Sobald der Kolben von rechts her bis zum Theilstrich 16 vorgedrungen ist, hat das Volum von 1 auf $\frac{16}{1000}$ abgenommen. Der Druck eines eingeschlossenen vollkommenen Gases würde also bis auf das $\frac{1000}{16}$ fache des Anfangsdruckes, also, wenn wir letzteren $= 1$ Atmosphäre setzen, bis auf 62,5 Atmosphären gestiegen sein. Wählen wir daher, um Raum zu sparen, den Anfangspunkt der Ordinaten so tief unter dem Zeichnungsrande, dass bei letzterem der Druck mit 45 Atmosphären beginnt und setzen 1 cm = 5 Atmosphären, so erhalten wir den in der Figur am linksseitigen Rande angesetzten Maassstab für den Druck. In der oberen rechten Ecke der Zeichnung sind nun die Isothermen eines vollkommenen Gases für die Temperaturen 13,1, 21,5, 31,1 und 48,1 eingetragen. Die von Andrews für Kohlensäure beobachteten Isothermen sind durch gestrichelte Curven dargestellt und die einzelnen Beobachtungen durch Punkte markirt. Bei 13,1^0 erreichte die Kohlensäure bei einer Compression auf $\frac{14,2}{1000}$ des Anfangsvolums den Druck von 45 Atmosphären. Sobald das Volum $\frac{12,2}{1000}$ und der Druck 49 Atmosphären erreicht wurde, begann die theilweise Verflüssigung. Von da an bleibt nun der Druck sehr nahe gleich hoch, bis das Volum nicht ganz auf $\frac{2}{1000}$ reducirt und gleichzeitig alle Kohlensäure flüssig geworden ist. Eigentlich sollte der Druck genau constant bleiben und die Isotherme am Ende ihres genau horizontalen Laufes plötzlich nahe senkrecht aufsteigen. Allein ein sehr kleiner Luftgehalt, der schwer zu entfernen ist, störte diesen normalen Verlauf bei Andrews' Versuchen, so dass die Isotherme, wie in der Figur,

statt horizontal, etwas schief aufwärts verläuft und dann allmälig sich aufwärts biegt. Nachdem alle Kohlensäure flüssig geworden, ist eine weitere Volumverminderung nur unter Compression der Flüssigkeit

Fig. 165.



möglich, und da eine sehr bedeutende Drucksteigerung doch nur eine verhältnissmässig geringe Volumverminderung der Flüssigkeit zur Folge hat, so erklärt sich der nahezu senkrechte Verlauf der Isotherme in ihrem letzten Theile.

Nun denken wir uns bei einem zweiten Experimente die Temperatur constant auf 21,5° erhalten. Die Isotherme verläuft ähnlich, aber erst bei 60 Atmosphären und einem Volum $= \frac{8,7}{1000}$ beginnt die Verflüssigung. Die flüssige Kohlensäure hat diesmal ein grösseres Volum als das vorige Mal, weil sie sich stark mit der Temperatur ausdehnt.

Bei einem dritten Versuche wählen wir die constante Temperatur 31,1. Diesmal verläuft der Process total verschieden. Man sehe in der Figur den Verlauf der Isotherme 31,1. Sie zeigt zunächst einen Anstieg bis zum Drucke von etwa 73 Atmosphären, wo das Volum etwa $\frac{6}{1000}$ beträgt. Von da steigt der Druck einige Zeit langsamer, während das Volum ziemlich rasch abnimmt; aber von einer Verflüssigung eines Theiles der Kohlensäure ist nichts zu sehen. Nachdem das Volum $\frac{3}{1000}$ geworden, erfolgt wiederum rasches, beinahe senkrechtes Ansteigen der Isotherme.

Den Verlauf des Experimentes bei den Temperaturen 32,5, 35,5 und 48,1 zeigt besser, als Worte vermögen, der Anblick der zugehörigen Isothermen.

Es giebt also für die Kohlensäure eine gewisse Temperatur, für welche Andrews den Werth 30,92° C. angiebt, oberhalb welcher dieselbe durch keinen noch so hohen Druck eine theilweise Verflüssigung erkennen lässt. Unterhalb dieser Temperatur dagegen tritt bei genügender Drucksteigerung stets eine anfangs theilweise, endlich vollständige Verflüssigung ein.

Andrews nannte diese Temperatur den kritischen Punkt der Kohlensäure. Den gleichzeitigen Druck nennt man den kritischen Druck, das gleichzeitige Volum beim Beginn der Condensation das kritische Volum (bezogen auf das Volum bei 0° und Atmosphärendruck), die zugehörige Dichte (bezogen auf Wasser von 4°) die kritische Dichte. Die Isotherme der kritischen Temperatur theilt das Zeichnungsfeld in zwei Hauptabtheilungen, wovon wir die obere die Region des permanenten Gaszustandes oder kurz die Gasregion nennen wollen; sie ist in der Figur durch weite Schraffirung hervorgehoben. Innerhalb dieser Region, d. h. oberhalb 30,92, ist die Kohlensäure in der That ein permanentes Gas.

In dem Raume unterhalb der Isotherme der kritischen Temperatur haben wir drei Regionen zu unterscheiden. Es giebt nämlich daselbst für jeden Druck ein gewisses grösstes und kleinstes Volum, innerhalb welchem die Kohlensäure im gemischten Aggregatzustande, nämlich theils als gesättigter Dampf, theils als tropfbare Flüssigkeit, existirt, so zwar, dass die Flüssigkeit wie jede andere durch eine deutlich sichtbare Oberfläche gegen den Dampf abgegrenzt ist. Diese Region

des theilweise dampfförmigen, theilweise flüssigen Zustandes oder kürzer die Region des gemischten Zustandes ist in der Figur durch enge Schraffirung hervorgehoben. Bei ganz correcter Ausführung des Experimentes umfasst diese Region gerade nur jenen Raum, innerhalb welchem die Isothermen genau horizontal verlaufen. Rechts von dieser Region bis zur Isotherme der kritischen Temperatur ist die Region des ungesättigten Dampfes (Dampfregion). So wollen wir nämlich den Zustand der Kohlensäure unter 30,92^0 nennen, wo sie noch nicht flüssig ist, aber es durch Drucksteigerung werden kann. Endlich liegt noch links die Region des tropfbarflüssigen Zustandes (die Flüssigkeitsregion).

Höchst beachtenswerth ist nun die Art des Ueberganges über die Grenzen dieser Regionen. Direct sichtbar ist nämlich nur der Ein- und Austritt in die oder aus der Region des gemischten Zustandes. Beim Eintritt von rechts her bethauen sich die Wände mit flüssiger Kohlensäure, welche sich zu Tropfen sammelt. Beim Austritt nach links verschwindet die letzte Dampfblase, indem Alles eine homogene Flüssigkeit wird. Dass der Uebergang aus der „Dampfregion" in die „Gasregion" durch Erhöhung der Temperatur nicht durch eine sichtbare Veränderung sich manifestirt, ist nichts Auffälliges. Dagegen nimmt der Uebergang aus der „Flüssigkeitsregion" in die „Gasregion" und umgekehrt, wobei die Isotherme der kritischen Temperatur ebenfalls überschritten wird, unser höchstes Interesse in Anspruch. Nehmen wir z. B. Kohlensäure von 13,1^0, welche wir durch Compression ganz verflüssigt haben und welche nun unter dem Drucke von 75 Atmosphären eine verschlossene Röhre vom Volum $\frac{2}{1000}$ ganz erfüllt, und erwärmen wir sie allmälig bis über 30,92^0 C., so bemerken wir keine Aenderung, die Röhre bleibt durchsichtig wie zuvor. Angenommen, wir hätten bis 35,5^0 erwärmt und erweitern jetzt allmälig das Volum, während die Temperatur constant erhalten wird, so wird der Druck sinken und wir finden, indem wir in der Figur der Isotherme 35,5 nach abwärts folgen, dass bei einem Volum $= \frac{12}{1000}$ der Druck noch ungefähr 57 Atmosphären beträgt. Kühlen wir jetzt ab, bis die Temperatur auf 13,1^0 gesunken, so können wir durch neuerliche Compression diese Kohlensäure wieder zuerst theilweise, dann ganz verflüssigen. Sie war also vorher gasförmig und doch haben wir von einem Uebergange in den Gaszustand nichts gesehen. Wir können also durch eine Reihe von Druck-, Volum- und Temperaturänderungen dieselbe Menge Kohlensäure beliebig oft sichtbar verflüssigen und unsichtbar vergasen. Gehen wir jetzt in umgekehrter Weise vor. Kohlensäure von 35,5^0 wird bei constanter Temperatur bis etwa 80 Atmosphären comprimirt, dann auf 13,1^0 abgekühlt. Man kann diese Abkühlung so einrichten, dass dadurch der Druck ungeändert bleibt, indem man das Volum gleichzeitig

verkleinert, d. h. also, wir gehen in der Zeichnung auf horizontaler Linie von der Isotherme 35,5 zu jener von 13,1 über. Während dieses Ueberganges tritt keine sichtbare Veränderung ein. Man möchte also vermuthen, dass die Kohlensäure noch immer gasförmig sei. Lassen wir aber jetzt unter constanter Temperatur das Volum zunehmen, so dass der Druck unter 50 Atmosphären sinkt, so tritt Siedeerscheinung ein und es zeigt sich, dass Alles tropfbarflüssig war.

Daraus folgt also der von Andrews gefolgerte Schluss: „Der gewöhnliche Gas- und der gewöhnliche Flüssigkeitszustand sind nur weit von einander getrennte Formen eines und desselben Aggregatzustandes und können in einander übergeführt werden, ohne dass eine Continuitätsstörung in diesem Uebergange bemerkbar ist.“

Diese Ergebnisse beziehen sich nicht allein auf die Kohlensäure. Schon 1822 beobachtete Cagniard de la Tour, dass Flüssigkeiten, wie Aether, Alkohol, Wasser, beim Erhitzen in zugeschmolzenen sehr starken Glasröhren sich scheinbar in Dampf vom zwei- bis vierfachen Volum der Flüssigkeit verwandeln. Oberhalb 187^0 kann nach seinen Versuchen der Aether unter keinem Drucke flüssig bleiben. Dies wäre also für ihn die kritische Temperatur; für Schwefelkohlenstoff fand er dieselbe = 275, für Wasser zu 411,5.

Inzwischen sind von verschiedenen Physikern die kritischen Daten für eine grosse Menge von Substanzen ermittelt worden. Wir geben einen Auszug derselben in der auf folgender Seite stehenden Tabelle [1]).

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit kann als diejenige Temperatur definirt werden, oberhalb welcher sie nicht bloss an der Oberfläche, sondern auch im Inneren in Gasform übergeht. Diese Temperatur ist aber für verschiedene Drucke verschieden, also eine relative Grösse. Absoluter Siedepunkt einer Flüssigkeit ist demnach jene Temperatur, bei welcher sie, sei der Druck welcher immer, unter allen Umständen in Gasform übergeht. Demnach ist die kritische Temperatur identisch mit dem absoluten Siedepunkte. Mendelejeff, welcher die letztere Bezeichnung eingeführt hat, gelang es, eine Beziehung zwischen dem absoluten Siedepunkte und der Capillarität der Flüssigkeiten aufzustellen. Die Steigerung der Temperatur wirkt der Cohäsion entgegen und vermindert folglich die Capillarität der Flüssigkeiten. Endlich wird die Capillarität gleich Null und die zugehörige Temperatur ist dann die absolute Siedetemperatur.

Im §. 43 haben wir hervorgehoben, dass die frühere Unterscheidung in Gase und Dämpfe hinfällig geworden sei. Wenn man also nicht etwa den Namen Dampf für den gesättigten Dampf einschränken und den überhitzten oder ungesättigten Dampf zu den Gasen rechnen will, so muss man eine willkürlich gewählte Temperatur, z. B. 0^0, und

[1]) Eine vollständigere Tabelle findet sich in dem mehrfach citirten Tabellenwerke von Landolt und Börnstein.

Kritische Daten einiger Flüssigkeiten.

Substanz	Kritische Temp.	Kritischer Druck in Atm.	Kritisches Volum	Kritische Dichte	Beobachter
Acetylen, C_2H_2	37,0	68,0	—	—	Ansdell
Aethan, C_2H_6	35,0	45,2	—	—	Dewar
Aethyläther, $C_4H_{10}O$. .	197,0	35,8	0,01584	0,208	Battelli
Aethylalkohol, C_2H_6O .	243,6	62,76	0,00713	0,288	Ramsay u. Young
Aethylen, C_2H_4	10,1	51,0	—	—	Dewar
Aldehyd, C_2H_4O	181,5	—	—	—	Van der Waals
Ammoniak, NH_3	130,0	115,0	—	—	Dewar
Amylen, C_5H_{10}	201,0	—	—	—	Pawlewski
Benzol, C_6H_6	280,6	49,5	—	—	Sajotschewski
Brom, Br_2	302,2	—	0,00605	1,18	Nadejdine
Chlor, Cl_2	141,0	83,9	—	—	Dewar
Chloroform, $CHCl_3$. . .	260,0	54,9	—	—	Sajotschewski
Chlorwasserstoff, HCl . .	51,25	86,0	—	0,61	Ansdell
Cyan, C_2N_2	124,0	61,7	—	—	„
Essigsäure, $C_2H_4O_2$. . .	321,65	57,1	0,0066	0,4065	Young
Kohlensäure, CO_2 . . .	30,92	77,0	0,0066	—	Andrews
Schwefelkohlenstoff, CS_2 .	275,0	77,8	0,0096	—	Cagniard de la Tour
Schwefelwasserstoff, H_2S	100,0	88,7	—	—	Olszewski
Schweflige Säure, SO_2 .	155,4	78,9	—	—	Sajotschewski
Stickoxydul, N_2O	35,4	75,0	—	—	Dewar
Toluol, C_7H_8	320,8	—	—	—	Pawlewski
Wasser, H_2O	364,3	194,61	0,003864	—	Battelli

einen Druck, z. B. 1 Atmosphäre, aufstellen und sagen, was unter diesen Normalzuständen noch nicht flüssig geworden, soll Gas heissen.

Andrews machte nun darauf aufmerksam, dass die kritische Temperatur eine passende Grenze für die Begriffe Dampf und Gas abgeben würde.

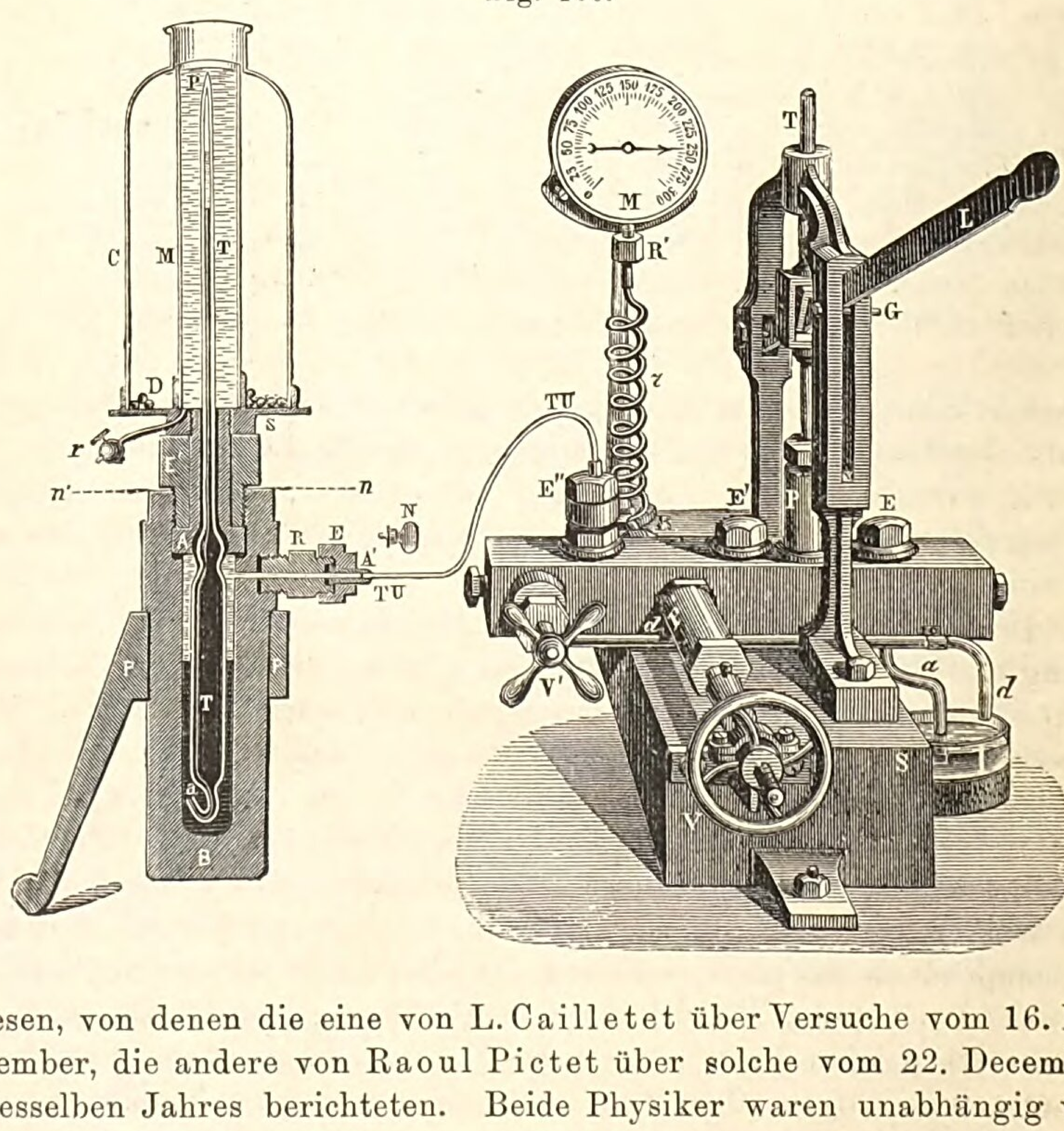
Viele Eigenschaften der Dämpfe beruhen nämlich darauf, dass sie mit ihrer Flüssigkeit in Berührung (im Gleichgewichte) stehen können; dies ist aber nur unterhalb der kritischen Temperatur möglich. Wir können daher mit Andrews den Vorschlag machen:

„Unter Dampf versteht man ein Gas bei jeglicher Temperatur unter seinem kritischen Punkte. Dieser Definition zufolge kann ein Dampf durch Druck allein in eine Flüssigkeit verwandelt werden und vermag deshalb in Gegenwart seiner eigenen Flüssigkeit zu existiren, während ein Gas nicht durch Druck allein (sondern nur unter Mitwirkung von Abkühlung) verflüssigt, d. h. so verändert werden kann, dass eine Flüssigkeit, getrennt vom Gase, durch eine sichtbare Oberfläche unterschieden werden kann."

Andrews' Untersuchungen gaben aber auch den Fingerzeig zu weiteren Entdeckungen. Durch die Versuche von Faraday waren alle Gase bis auf folgende sechs, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Methan (Sumpfgas), bereits verflüssigt worden. Diese aber widerstanden hartnäckig den Bemühungen, sie ebenfalls zu condensiren. Umsonst hatte Natterer 1844 durch ungeheure Drucke bis zu 2700 Atmosphären dies zu erreichen versucht. Auch Colladon, der hierbei die Gase bis — 30° abgekühlt, gelang es nicht. Diese Temperatur war offenbar noch zu hoch, nämlich über der kritischen gelegen. Es galt, die Versuche bei viel niedrigerer Temperatur zu wiederholen. Cailletet in Paris und Pictet in Genf führten dies aus und erzielten damit die schönen Erfolge, über welche wir im folgenden Paragraphen berichten wollen.

61 **Die Verflüssigung der früher sogenannten permanenten Gase durch L. Cailletet und R. Pictet.** Am 24. December 1877 wurden in der Sitzung der Pariser Akademie zwei Mittheilungen über die gelungene Verflüssigung des Sauerstoffs ver-

Fig. 166.

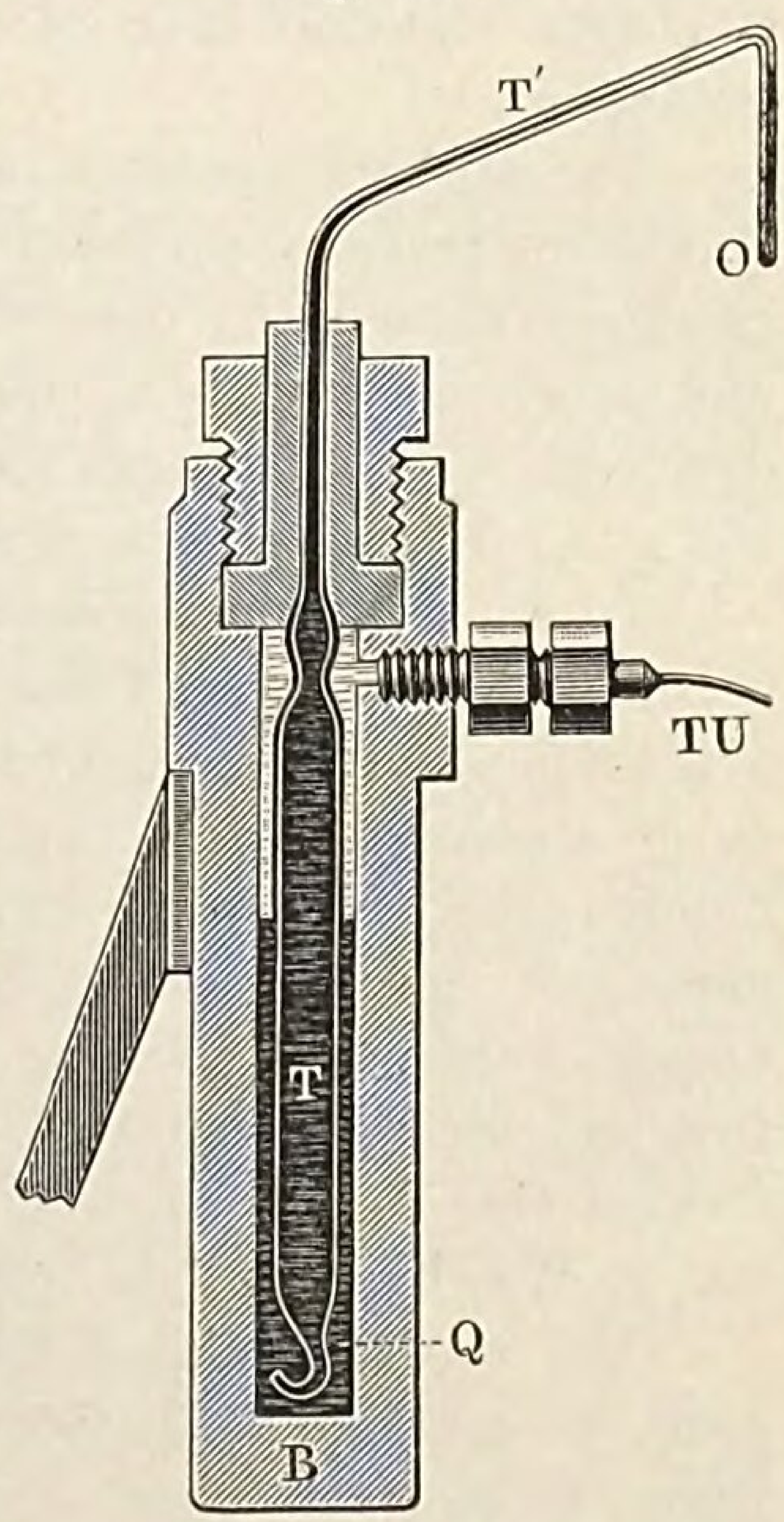


lesen, von denen die eine von L. Cailletet über Versuche vom 16. December, die andere von Raoul Pictet über solche vom 22. December desselben Jahres berichteten. Beide Physiker waren unabhängig von

einander und so zu sagen gleichzeitig zu demselben Ziele gelangt. Ihre Methoden waren dem Principe nach fast identisch, in der Ausführung jedoch total verschieden.

Der Apparat von L. Cailletet ist in Fig. 166 abgebildet; er besteht aus einer hydraulischen Presse mit dem Druckcylinder *P*, durch welchen Wasser aus dem Reservoir *S* in einen eisernen Behälter eingepumpt wird, welcher durch die stählerne Röhre *TU* in den stählernen Cylinder *B* übertritt. In letzterem ist das unten weitere, offene und umgebogene Glasrohr *T* luftdicht eingesetzt, welches oben in eine geschlossene Capillarröhre übergeht. Dieses Glasrohr wird bei Atmosphärendruck mit dem zu condensirenden Gase gefüllt und letzteres durch Quecksilber abgesperrt. Das herübergepresste Wasser drückt das Quecksilber von unten in das Glasrohr und comprimirt hierdurch das Gas bis auf einen Druck, der am Manometer *M* abgelesen werden kann.

Fig. 167.



Das Capillarrohr *T* ist an seinem oberen, frei herausragenden Theile von der Glasröhre *M* umgeben, in welches eine Abkühlungsflüssigkeit (flüssige, wasserfreie, schweflige Säure) eingegossen wird. Eine Glasglocke *C* umgiebt das letztere. Am Boden dieser Glocke befindet sich etwas ausgeglühtes Chlorcalcium *D*, um die Luft zu trocknen, wodurch ein Beschlag des Rohres *M* mit Reif verhindert wird, der die Durchsichtigkeit des Apparates aufheben würde. Bei späteren Versuchen wurde die Capillarröhre *T* umgebogen, wie Fig. 167 zeigt, so dass dieselbe in das Kältebad von oben eingetaucht werden konnte. Trotz Abkühlung auf — 29° und Drucke bis zu 300 Atmosphären gelang es hierdurch noch nicht, die permanenten Gase zu verflüssigen. Wohl aber bemerkte Cailletet bei Versuchen mit Acetylen, dass, wenn dasselbe einer Temperatur und einem Drucke ausgesetzt wurde, welche zur Condensation noch nicht ausreichte, diese sofort eintrat, wenn er das Gas plötzlich theilweise entspannte.

Dies geschah durch rasches Drehen des Handrades *V*, wodurch dem Wasser der Austritt in das Reservoir *S* ermöglicht wurde. Indem das comprimirte Gas sich rasch ausdehnt, leistet es eine Arbeit, welche, wie wir in einem späteren Abschnitte lehren werden, mit einer bedeutenden Wärmeabsorption verbunden ist, wodurch Abkühlung um ungefähr 200° eintritt. Cailletet wandte nun dieses Hülfsmittel bei

Sauerstoff und bei Kohlenoxyd an. Als er sie auf 300 Atmosphären comprimirt und mittelst schwefliger Säure auf — 29° abgekühlt hatte und plötzlich entspannte, sah er eine deutliche Nebelbildung mit Spuren von feinen Tröpfchen, die sich in der Mitte der Röhre concentrirten. Die ganze Erscheinung dauerte jedoch nur etwa drei Secunden.

Dasselbe Experiment gelang ihm mit Stickstoff und mit Luft.

Auch bei Wasserstoff glaubte er Nebelbildung zu sehen, was aber nach späteren Versuchen als zweifelhaft zu bezeichnen ist.

Man nennt eine solche Condensation eine dynamische. Statische Condensation dagegen nennt man eine solche, bei welcher es gelingt, messbare Mengen der Flüssigkeit, welche durch eine deutlich sichtbare Oberfläche (Meniscus) von dem darüber stehenden Dampfe getrennt erscheint, eine Zeit lang zu erhalten. Dies letztere war also noch nicht gelungen.

In sehr viel grösserem Maassstabe sind die Experimente von R. Pictet in Genf angestellt worden. Da der sehr umfangreiche und complicirte Apparat, den wir in der vorigen Auflage noch abgebildet und beschrieben haben, nur noch historisches Interesse hat, da er durch die viel einfacheren neueren Apparate überholt ist, so beschränken wir uns hier darauf, das Wesentliche der Versuche anzugeben.

In einer eisernen Flasche wurde chlorsaures Kali durch Erhitzen zersetzt und der entwickelte Sauerstoff in eine starkwandige, 5 m lange und 4 mm weite kupferne, nach abwärts geneigte Röhre geleitet, welche durch einen Hahn verschlossen und mit einem Metallmanometer verbunden war. Der Druck konnte hier bis auf 300 bis 500 Atmosphären gesteigert werden. Die Abkühlung dieser Kupferröhre erfolgte durch flüssige Kohlensäure, welche in dem umgebenden Gefässe unter geringem Drucke zum Verdampfen gebracht wurde. Dadurch entstand nach Pictet eine Temperatur von — 130°, was aber nach späteren Messungen von v. Wroblewski in Zweifel zu ziehen ist.

Die verdampfende Kohlensäure wurde immer wieder von Neuem durch Druck und Kälte verflüssigt und in das Gefäss zurückgeführt. Diese Kälte (von circa — 65°) wurde durch Verdampfen flüssiger schwefliger Säure unter geringem Drucke hervorgebracht.

Dass durch die vereinigte Wirkung der niedrigen Temperatur und des starken Druckes wirklich eine Verflüssigung des Sauerstoffs innerhalb der Kupferröhre stattfand, konnte natürlich nicht direct geschehen, sondern nur aus den Angaben des Manometers und aus den Erscheinungen geschlossen werden, welche beim Oeffnen des Hahnes eintraten. Pictet sah einen flüssigen Strahl mit äusserster Heftigkeit entweichen, in welchem er bei elektrischer Beleuchtung eine centrale, einige Centimeter lange Schicht weisslicher Farbe, umgeben von einer bläulichen Schicht zu erkennen vermochte, die centrale Schicht wurde als flüssiger Sauerstoff angesehen. Er glaubte überdies aus einigen Erscheinungen auf die Anwesenheit fester Theile schliessen zu dürfen.

Aehnliche Resultate erhielt er mit Wasserstoffgas, das er durch Erhitzen von ameisensaurem Kali mit Kalihydrat unter einem Drucke von 650 Atmosphären entwickelte und mittelst flüssigen, bei niedrigem Drucke verdampfenden Stickoxyduls auf eine Temperatur, welche nach seinen Messungen — 140° betrug, abkühlte.

Wie wir unten hören werden, sind so starke Drucke keinesfalls erforderlich. Sauerstoff kann schon bei 50 Atmosphären und — 118° verflüssigt werden. Wasserstoff dagegen wird bei — 140° überhaupt noch nicht flüssig, da seine kritische Temperatur noch tiefer liegt.

Wenn es nun auch sicher ist, dass Pictet in seinem Apparate zum ersten Male flüssigen Sauerstoff in erheblicher Menge dargestellt hatte, so war doch seine Methode insofern noch nicht befriedigend, als sie nicht gestattete, denselben genauer zu beobachten und zu weiteren Versuchen zu verwenden.

Darstellung grösserer Mengen verflüssigter Gase im statischen Zustande; Experimente von v. Wroblewski und Olszewski. 62 Um grössere Mengen der sogenannten permanenten Gase zu verflüssigen, war es nöthig, die Abkühlungsmethode zu verbessern. Hierzu eignet sich insbesondere das von Cailletet näher studirte Aethylengas, welches als Flüssigkeit einen normalen Siedepunkt bei 102,4° besitzt und, wenn man den Druck bis auf 25 mm Quecksilber herabsetzt, bei — 136° ruhig siedet. Während nun Cailletet noch eine andere Flüssigkeit, das Methan, in Untersuchung zog, deren normaler Siedepunkt noch tiefer liegt als beim Aethylen, gelang es 1883 v. Wroblewski[1]) in Gemeinschaft mit Olszewski in Krakau, mittelst des in verdünnten Säuren siedenden Aethylens grössere Mengen von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und Luft zu verflüssigen und einige Zeit im statischen Zustande zu erhalten und Stickstoff und Kohlenoxyd sogar zum Erstarren zu bringen.

v. Wroblewski verfolgte weiter diese Methoden, um auch das letzte Gas, den Wasserstoff, in den flüssigen Zustand zu bringen. Er studirte zu diesem Zwecke das Verhalten dieses Gases bei niedrigen Temperaturen und hohen Drucken und schloss aus denselben, dass der kritische Druck gar nicht besonders hoch (nur etwa 13 Atmosphären), also sehr leicht zu erreichen sei, dass aber die kritische Temperatur bei — 240° liege. Um diese zu erreichen, traf er eben Vorbereitungen, als er am 25. März 1888 in seinem Laboratorium verunglückte und durch den Tod verhindert wurde, sein Ziel zu erreichen[2]).

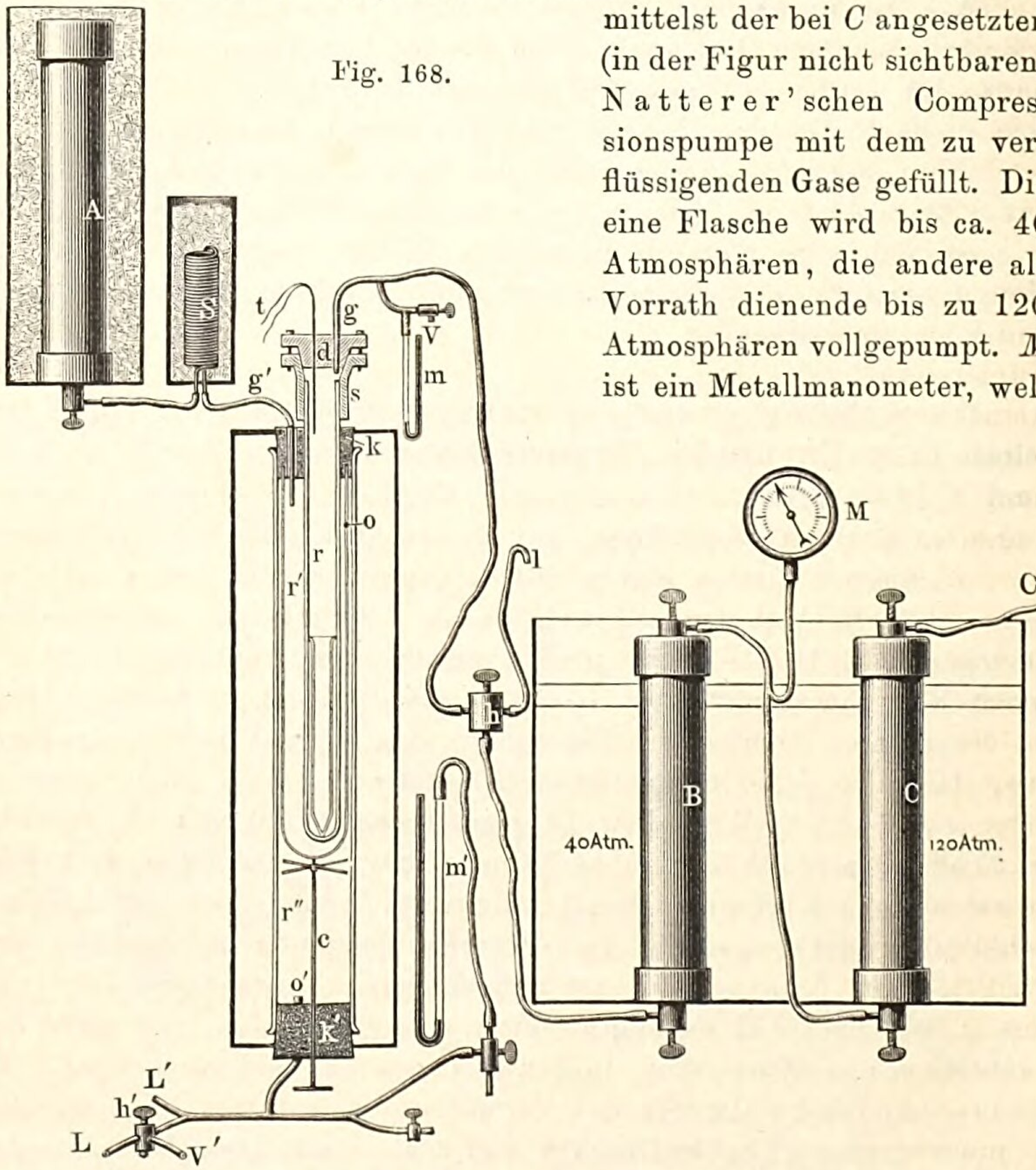
[1]) Wiedem. Ann. **20**, 243, 860, 1883; Wien. Akad. Ber. **91**, 667 (1885), 91, 7321 (1888).

[2]) Obwohl v. Wroblewski bei seinen im hohen Grade gefährlichen Experimenten mehrmals durch heftige Explosionen verletzt wurde, so erfolgte sein beklagenswerther Tod dennoch nicht durch eine solche, sondern durch Verbrennung in Folge Umsturzes einer Petroleumlampe.

Wir geben nachstehend (Fig. 168) eine Abbildung des Apparates von v. Wroblewski, welcher sich aus folgenden Haupttheilen zusammensetzt.

Der Gasbehälter, bestehend aus zwei mit einander verbundenen, auf 150 Atmosphären geprüften eisernen Flaschen *B* und *C*, wird mittelst der bei *C* angesetzten (in der Figur nicht sichtbaren) Natterer'schen Compressionspumpe mit dem zu verflüssigenden Gase gefüllt. Die eine Flasche wird bis ca. 40 Atmosphären, die andere als Vorrath dienende bis zu 120 Atmosphären vollgepumpt. *M* ist ein Metallmanometer, welches diesen Druck misst. Bei Versuchen mit Sauerstoff wird der Pumpenkolben statt mit Leder mittelst Asbest gedichtet und nur mit sehr wenig Knochenöl befeuchtet, so dass er fast trocken erscheint.

Fig. 168.



Der Verflüssigungsapparat besteht aus der 13 mm weiten, 42 bis 46 cm langen und 4 mm Wandstärke habenden Glasröhre *r*, welche oben in eine Messingfassung *s* mit conisch eingeschliffenem Deckel *d* eingekittet ist. Der Deckel enthält Oeffnungen zur Einführung des kupfernen Gasleitungsrohres *g*, des Thermoelementes *t*, event. noch zur Einführung eines abzukühlenden Apparates. Durch das Rohr *g* wird über den Hahn *h* hinweg die Verbindung mit dem Gas-

behälter hergestellt. Das Rohr *r* steckt in einem sehr dünnwandigen, unten rund verschlossenen Glasrohre *r'*, welches oben in eine Rinne des dortigen Stopfens hineinragt. Unten wird es durch eine anhebbare Ebonitspitze gehalten. Bei *o* hat dieses Rohr eine Oeffnung. Das Rohr *r'* endlich steckt, ohne es zu berühren, in dem 55 bis 60 cm langen, 2 mm wandstarken Glasrohre *r''*, welches oben und unten conisch erweitert und durch Kautschuckstopfen *k*, *k'* verschlossen ist. Das Ganze ist von einem Pappschirme mit Glasfenstern umgeben. Der obere Pfropfen *k* lässt neben dem Rohre *r* ein Glasröhrchen hindurchgehen, durch welches das Kupferrohr *g'* hindurchgesteckt wird, welches das flüssige Aethylen zuführt. Das letztere ist in dem

Aethylenbehälter *A* (derselbe bestand aus zwei Flaschen) in der Menge von 500 bis 540 g, umgeben von einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz, enthalten. Das Aethylen strömt aus demselben durch die Kupferspirale *S*, welche in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether eingebettet ist, in das Abkühlungsgefäss *r'*. Die Dämpfe desselben entweichen durch die Oeffnung *o* und werden durch die Oeffnung *o'* in dem unteren Kautschukstopfen *k'* mittelst der bei *L* und *L'* angesetzten beiden Luftpumpen (die durch einen Gasmotor betrieben werden) vorsichtig abgesaugt, so dass das Aethylen bei immer niedriger werdendem Drucke und ebenso sinkender Temperatur zum Sieden kommt. Dabei treten leicht explosionsartige Dampfentwickelungen auf, welche durch eine Reihe von Vorsichtsmaassregeln zu verhindern sind. Ist der Druck des Methylendampfes, den das Manometer *m'* misst, auf etwa 10 mm gesunken, so beträgt die Temperatur ca. — 150°. Es ist dann noch ungefähr $^2/_3$ bis $^1/_2$ des flüssigen Aethylens vorhanden. Nun erst öffnet man den Hahn *h* und lässt das zu verflüssigende Gas zuerst aus der ersten, dann event. aus der zweiten Flasche des Gasbehälters in das Rohr *r* eintreten, wo es allmälig verflüssigt wird. Sobald das verflüssigte Gas etwas höher steht, als aussen das Methylen, unterbricht man die Verbindung mit dem Gasbehälter. Nun handelt es sich noch darum, das verflüssigte Gas auf den Atmosphärendruck zu bringen. Da es dabei viel kälter wird, als das umgebende Aethylen, so muss es ausser Berührung mit letzterem gebracht werden, um sich längere Zeit zu erhalten. Dies geschieht durch Senkung des Rohres *r'* mittelst Herabziehen des Drahtes *c*.

Besser noch gelingt diese Absicht, indem man in das Innere des Rohres *r* noch ein dünnwandiges, unten zugespitztes Reagenzröhrchen einsetzt, welches die Hauptmenge des condensirten Gases aufnimmt. Oeffnet man dann vorsichtig den Hahn *v*, so stellt sich der Atmosphärendruck her, wobei die zwischen dem Reagenzglase und dem Rohr *r* vorhandene Flüssigkeitsmenge zuerst und dann noch etwa die Hälfte des ganzen Gasvolums verdampft. Der Rest, eine Flüssigkeitssäule von 5 bis 6 cm Höhe bildend, erhält sich dann eine Viertelstunde lang, und zwar selbst dann, wenn man nun auch im Inneren von *r*

einen geringeren Druck herstellt, indem man durch Umstellen des Hahnes h' die bei L angesetzte Luftpumpe durch eine zwischen v' und v hergestellte Verbindung auf das Innere des Rohres r wirken lässt.

Die Temperaturbestimmungen geschahen mittelst eines Thermoelementes aus galvanoplastischem Kupfer und Neusilber in einer Weise, welche wir erst im dritten Bande erklären können. Die Angaben wurden mit einem Wasserstoffthermometer verglichen und bis —193° (Siedepunkt des Stickstoffs) mit demselben in Uebereinstimmung gefunden. Die genauen Druckmessungen erfolgten an einem bei l angesetzten, in der Figur nicht gezeichneten geschlossenen Luftmanometer, welches $1/_{100}$ Atmosphäre direct abzulesen gestattete. Nach dem Ansetzen der Pumpe an V erfolgte die Druckmessung mittelst des kleinen Manometers m.

Durch die weitere starke Abkühlung, welche das Verdampfen im Vacuum erzeugt, gelang es, Stickstoff und Kohlenoxyd zum Erstarren zu bringen. Bei Sauerstoff gelang dies noch nicht.

Olszewski, welcher die Versuche ursprünglich gemeinsam mit v. Wroblewski, später für sich allein fortsetzte, änderte den Apparat in der Weise ab, dass er das Rohr r durch ein solches aus Eisen ersetzte, welches unten eine Abführungsröhre mit Hahn besass, durch welches der flüssige Sauerstoff in ein aus mehreren concentrischen, dünnen Glasgefässen hergestelltes Reservoir abgelassen werden konnte, um weitere Experimente mit demselben anzustellen. Es gelang Olszewski, durch noch weitere Druckerniedrigung den condensirten Sauerstoff bis —220° abzukühlen und darin viele Substanzen zum Erstarren zu bringen, die bis dahin nicht im starren Zustande bekannt waren. Als der erstarrte Stickstoff unter 4 mm Druck gesetzt wurde, sank seine Temperatur auf —225°.

Noch tiefere Temperaturen erhielt Olszewski[1]), als er Wasserstoff in unter 4 mm Druck bei —211° siedenden Sauerstoff auf 150 Atmosphären comprimirte und dann den Druck langsam auf 20 Atmosphären erniedrigte. Er sah dabei ein Aufbrausen in der Wasserstoffmasse.

Die Temperatur (gemessen durch die Widerstandsänderung eines Platindrahtes) ergab sich hierbei zu —234,5°. Somit sind 20 Atmosphären der kritische Druck und —234,5° die kritische Temperatur des Wasserstoffs. Als der Druck bis auf 1 Atmosphäre erniedrigt wurde, zeigte der aufbrausende Wasserstoff die Temperatur —243,5° C., dies ist demgemäss sein normaler Siedepunkt. Diese Messungen wurden durch Wiederholung an Sauerstoff controlirt und bestätigt.

Auch die neu entdeckten Gase Argon und Helium wurden von

[1]) Olszewski, Bestimmung des kritischen Druckes und der Siedetemperatur des Wasserstoffs, Wiedem. Ann. 56, 133, 1895.

Kritische Daten der Gase von v. Wroblewski (W.) und Olszewski (O.).

Substanz	Kritische Temperatur	Kritischer Druck	Normaler Siedepunkt	Erstarrungspunkt	Dichte beim norm. Siedep.	Anmerkung
Wasserstoff W.	— 240,4	13,3 (theoretisch erschlossen)	—	—	—	bleibende Condensation im statischen Zustande noch nicht erreicht
„ O.	— 334,5	20	— 243,5	—	—	
Sauerstoff W.	— 118	50	— 181,5 (740 mm)	—	—	bläuliche Flüssigkeit
„ O.	— 118,8	50,8	— 181,4	—	1,124	
Ozon O.	—	—	— 106	—	—	Ozon, zuerst von Hautefeuille und Chappuis in Cailletet's Apparat als tiefblaue Flüssigkeit erhalten
Stickstoff W.	— 146,35	32,08	— 193 (740 mm)	— 203	0,83	farblos
„ O.	— 146	35	— 194,4	— 214	0,885	
Argon O.	— 121	50,6	— 186,9	— 189,6	—	„
Helium O.	—	—	unter — 263,9	—	—	—
Luft W.	— 142	37,8	— 198	—	—	fast farblos, wird durch Abgabe von N reicher an O
„ O.	— 140	39	— 191,4	—	—	
Stickoxyd O.	— 93,5	71,2	— 153,6	— 167	—	—
Kohlenoxyd W.	— 141,1	34,9	— 190 (735 mm)	— 199	—	farblos
„ O.	— 139,5	35,5	— 190	— 207	—	
Methan O.	— 81,8	54,9	— 164	— 185,8	—	„
Aethan O.	+ 34	50,2	— 93	unter — 151	—	„
Propan O.	+ 97	44	— 45	„ — 151	—	„
Aethylen O	+ 10	51,7	— 102,5	— 169	—	„
Chlor O.	—	—	—	— 102	—	orangefarbig
Chlorwasserstoff O.	—	—	—	— 116	—	farblos
Fluorwasserstoff O.	—	—	—	— 92,3	—	„
Phosphorwasserstoff O.	—	—	— 85	— 113	—	„
Arsenwasserstoff O.	—	—	— 58	— 119	—	„
Antimonwasserstoff O.	—	—	— 18	— 91,5	—	„
Selenwasserstoff O.	+ 138	91	— 41	— 68	—	„
Siliciumfluorid O.	—	—	—	circa — 102 (Sublimationstemperatur)	—	nicht im flüssigen Zustande erhältlich.

Olszewski den Condensationsversuchen unterworfen. Es gelang, das Argon zu verflüssigen und zum Erstarren zu bringen. Dessen kritische Temperatur beträgt — 121°, der kritische Druck 50,6 Atmosphären, der normale Siedepunkt — 186,9°, der Erstarrungspunkt — 189,6°.

Dagegen wollte es durchaus nicht gelingen, das Helium[1]), wovon zu diesem Experimente 140 ccm zur Verfügung standen, zu verflüssigen. Selbst als dieses Gas im Cailletet'schen Apparate auf 140 Atmosphären comprimirt und in verflüssigter, unter 10 mm Quecksilberdruck siedender Luft auf unter — 214° abgekühlt und dann rasch auf 20 oder auf 1 Atmosphäre entlastet wurde, zeigte sich keine Spur von Nebel oder irgend ein anderes Anzeichen der Verflüssigung, während doch Wasserstoff unter diesen Umständen bereits Anzeichen der Verflüssigung giebt.

Die bei diesen Versuchen erreichte tiefste Temperatur konnte zwar nicht direct gemessen, aber doch aus thermodynamischen Principien berechnet werden. Sie betrug — 263,9° C. Dies ist überhaupt die niedrigste bisher erreichte Temperatur; sie ist nur noch ca. 9° vom absoluten Nullpunkte entfernt. Die Siedetemperatur des Heliums muss noch niedriger, wenigstens um 20° niedriger als die des Wasserstoffs liegen. Helium ist demnach das permanenteste Gas und eignet sich deshalb am meisten zur Messung tiefster Temperaturen. Olszewski hat jedoch nachgewiesen, dass bis zu — 210° das Wasserstoffthermometer mit dem Heliumthermometer genau übereinstimmt.

Wir geben zum Schluss noch eine Zusammenstellung der kritischen Daten der wichtigeren Gase nach den Bestimmungen von v. Wroblewski und Olszewski (s. die Tabelle a. v. S.).

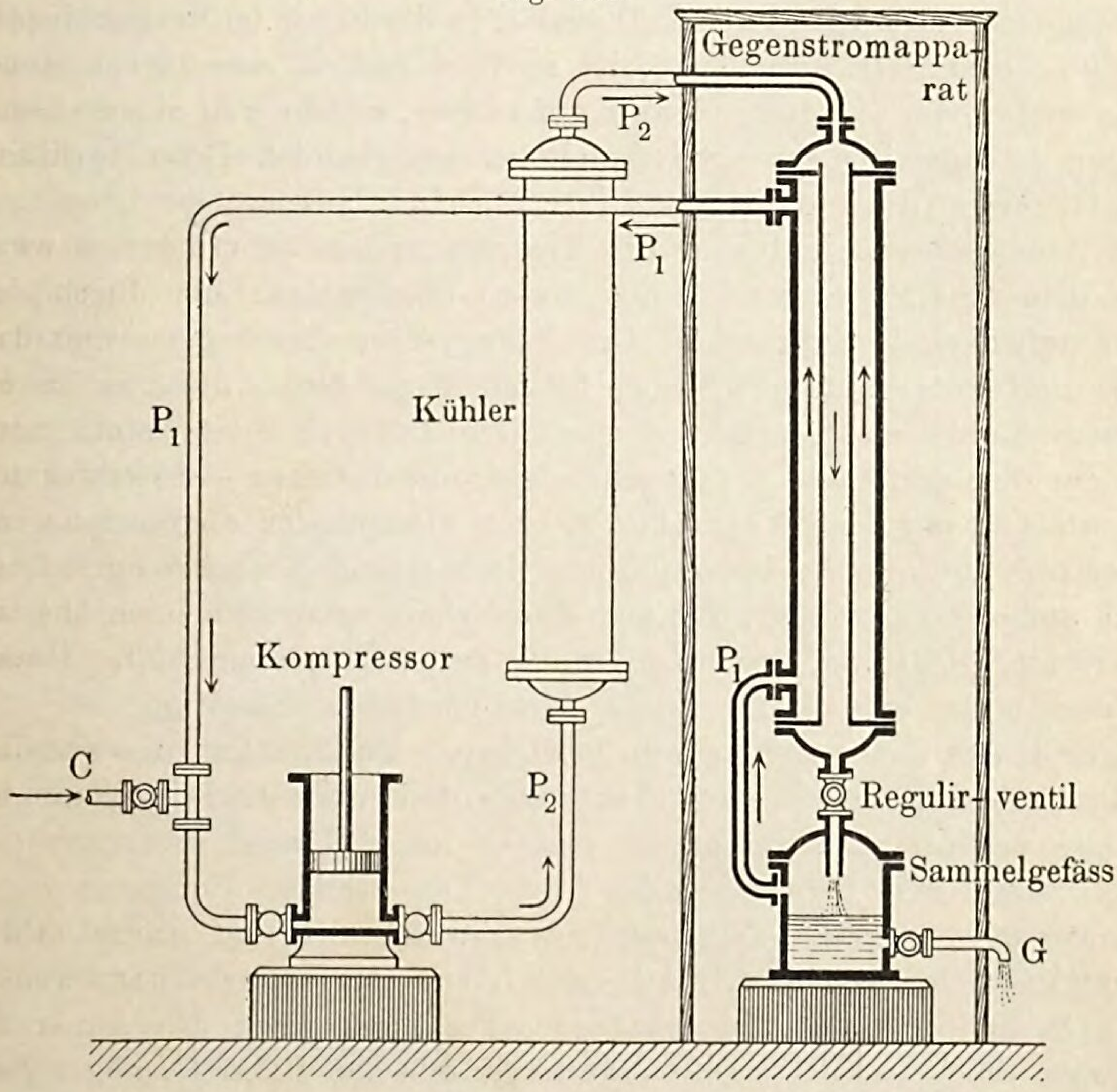
63 **Neueste Methode zur Verflüssigung der Gase von Linde.** Die beschriebenen Verfahrungsweisen, welche unter den Händen der Physiker v. Wroblewski, Olszewski, Dewar, Pictet u. A. bereits zur Gewinnung von nicht unerheblichen Quantitäten verflüssigter Gase (bis zu 1 Liter ungefähr) geführt haben, beruhen sämmtlich auf der stufenweisen Benutzung einer Reihe von Körpern, welche durch eine Reihe von Compressionen bei hohem Drucke verflüssigt und durch Verdampfen bei niedrigem Drucke abgekühlt werden. Pictet hat in einem zuerst in Berlin, dann in Paris eingerichteten Kältelaboratorium die Fabrikation im Grossen eingerichtet. Er benutzt dabei als ersten Körper das mit dem Namen „Flüssigkeit Pictet“ belegte Gemisch von Kohlensäure und schwefliger Säure, welches bei zwei Atmosphären

[1]) Olszewski, Versuch, das Helium zu verflüssigen, Wiedem. Ann. 59, 184, 1896. Das von Prof. Ramsay entdeckte Helium wird aus dem Mineral Cleveït gewonnen, ist wie Argon ein einatomiges Gas und besitzt die Dichte 2,133 (H = 1).

comprimirt, dann bei 2 mm Druck verdampft wird, wodurch eine Temperatur von — 80° erzielt wird. Als zweiten Körper benutzt er Stickoxydul, welches bei — 80° und 3,5 bis 14 Atmosphären condensirt wird und dann beim Verdampfen unter geringerem Druck bereits eine so niedrige Temperatur liefert, dass Luft dadurch verflüssigt werden kann.

Neuestens hat aber Linde in München eine ganz neue Methode von verblüffender Einfachheit mit bestem Erfolge zur Anwendung

Fig. 169.



gebracht, bei welcher lediglich die Abkühlung, welche ein Gas erfährt, wenn es sich arbeitend ausdehnt, zu seiner Verflüssigung verwendet wird. Lässt man Luft aus einem Gefässe, in dem sie beispielsweise bei 0° auf 25 Atmosphären comprimirt ist, durch einen Hahn mit regulirbarer Oeffnung in ein zweites Gefäss abströmen, in welchem der Druck auf fünf Atmosphären erhalten wird, so kühlt sie sich auf circa — 5° ab. Diese Luft benutzt man zur Vorabkühlung der ausströmenden Luft auf — 5°, welche dann bei der Ausdehnung auf ungefähr — 10° kommt. Diese dient wieder zur Vorabkühlung und liefert so Luft von — 15° u. s. w. Die Luft circulirt dabei in einem geschlossenen Apparate in der Weise, dass die bereits ausgedehnte abgekühlte Luft in einem

weiteren Umhüllungsrohre der in einem inneren Rohre nachströmenden hochgespannten Luft entgegengeführt wird. Die vorstehende schematische Abbildung[1]), Fig. 169 (a. v. S.), mag diese Anordnung näher veranschaulichen.

Die Compressionspumpe nimmt die Luft aus der linksseitigen Röhrenleitung P_1 unter fünf Atmosphären auf und schafft sie, auf 25 Atmosphären comprimirt, in die rechtsseitige Leitung P_2 (die Oeffnung C ist anfangs geschlossen); die dabei entstehende Wärme wird durch den Kühler weggeschafft. Nun tritt diese Luft in das innere Rohr des Gegenstromapparates. Derselbe, in der Figur im Verticaldurchschnitt schematisch gezeichnet, ist in Wirklichkeit eine 100 m lange, 4 cm weite, spiralig gewundene Kupferröhre, welche von einer ebenso langen, 10 cm weiten concentrischen Röhre umgeben ist. Beim Regulirventil strömt die Luft in das Sammelgefäss aus, wo ihr Druck auf fünf Atmosphären sinkt und die Temperatur um 5° erniedrigt wird. Aus dem Sammelgefässe gelangt die so abgekühlte Luft durch das links aufsteigende Rohr in die Umhüllungsröhre des Gegenstromapparates und kühlt auf dem 100 m langen Wege durch dieselbe die im inneren Rohre zuströmende comprimirte Luft ab. Da stets neue Mengen der erkälteten Luft nachrücken und die über — 5° erwärmte, fortwährend auf dem Wege über P_1 vom Compressor angesaugt wird, so gelangt die aus der inneren Röhre nachfolgende hochgespannte Luft, nahe auf — 5° abgekühlt, bis zum Regulirhahn und wird beim Austritt ins Sammelgefäss um weitere 5°, nahe auf — 10°, abgekühlt. Dieser Process muss eine continuirlich fortschreitende Erkältung der ins Sammelgefäss kommenden Luft bewirken. Endlich hat dieselbe die kritische Temperatur — 140° unterschritten und wird im Sammelgefässe verflüssigt. Von da an müssen neue Mengen Luft aus der Atmosphäre durch einen zweiten, bei C angesetzten Compressor zugeführt werden. Die Verflüssigung schreitet fort und nach Verlauf von 20 Stunden erhielt Linde acht Liter flüssiger Luft, welche nach Herstellung des Atmosphärendruckes im Inneren des Apparates bis zum Siedepunkte — 192° erkältet durch den Hahn G, abgelassen werden konnte. Dieselbe war in Folge Gehaltes an fester Kohlensäure milchig getrübt, konnte aber durch Filtriren geklärt werden und erschien dann als bläuliche Flüssigkeit, die sich, im Reagenzröhrchen aufgefangen, einige Minuten lang erhielt.

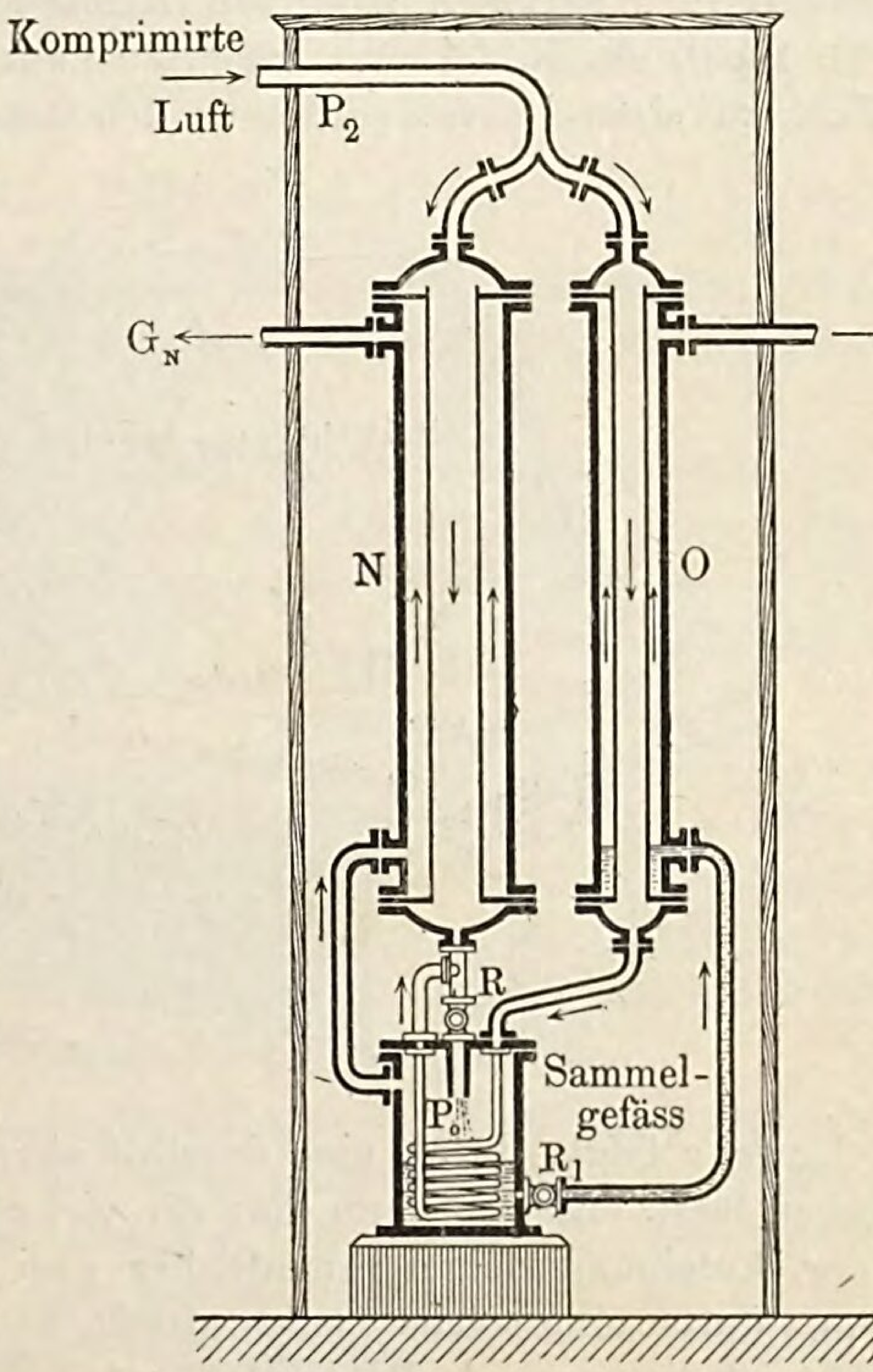
Da aus dem verflüssigten Gemische von Sauerstoff und Stickstoff der letztere wegen seiner grösseren Flüchtigkeit vorherrschend verdampft, so hat die condensirte Flüssigkeit einen bedeutend höheren Sauerstoffgehalt, als die atmosphärische Luft (ungefähr 70 Proc.). Es

[1]) M. Schröter: Linde's Verfahren der Sauerstoffgewinnung mittelst verflüssigter Luft. Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 39, 1157 (September 1895).

lässt sich nun eine Einrichtung treffen, welche bewirkt, dass der abdampfende Stickstoff vom minder verdampfenden Sauerstoff getrennt abgeführt wird, so dass schliesslich beide Gase getrennt bei normalem Drucke und gewöhnlicher Temperatur den Apparat verlassen.

Zu diesem Zwecke wird, wie Fig. 170 zeigt, der Gegenstromapparat doppelt eingerichtet. Die aus der Atmosphäre bei C angesaugte gesammte Luftmenge G wird durch den Compressor bei P_2 zugeführt und theilt sich in die beiden inneren Rohrleitungen. Der durch die rechtsseitige Leitung strömende Antheil circulirt innerhalb der condensirten Flüssigkeit durch eine Spirale und vereinigt sich oberhalb des Regulirhahnes mit dem anderen Antheile. Von der aus dem Regulirhahn ins Sammelgefäss ausströmenden gesammten Luftmenge G wird ein Theil G_1 im Sammelgefässe zu Flüssigkeit condensirt, ein Theil G_2 (vornehmlich Stickstoff) gelangt in die äussere Röhre des Gegenstromapparates links und entweicht, nachdem er seine abkühlende Wirkung gethan, bei G_N ins Freie, der Rest $G_3 = G - G_1 - G_2$ (vornehmlich Sauerstoff) gelangt als Flüssigkeit über R_1 in die äussere Röhre des rechtsseitigen Gegenstromapparates, giebt dort seine Kälte ab und entströmt bei G_0 unter Normaldruck nach der Verbrauchsstelle. Bei dieser Anordnung ist also die Kälte nicht Selbstzweck, sondern nur das Mittel, um die Gase zu trennen. Die ganze Vorrichtung erscheint als ein äusserst sinnreicher Apparat, um auf rein mechanische Weise, ohne irgend eine chemische Einwirkung, einen angesaugten Luftstrom in zwei Gasströme, welche vorwiegend aus Stickstoff und aus Sauerstoff bestehen, zu zerlegen, wovon der letztere in der metallurgischen Praxis mit Vortheil Anwendung finden kann.

Fig. 170.

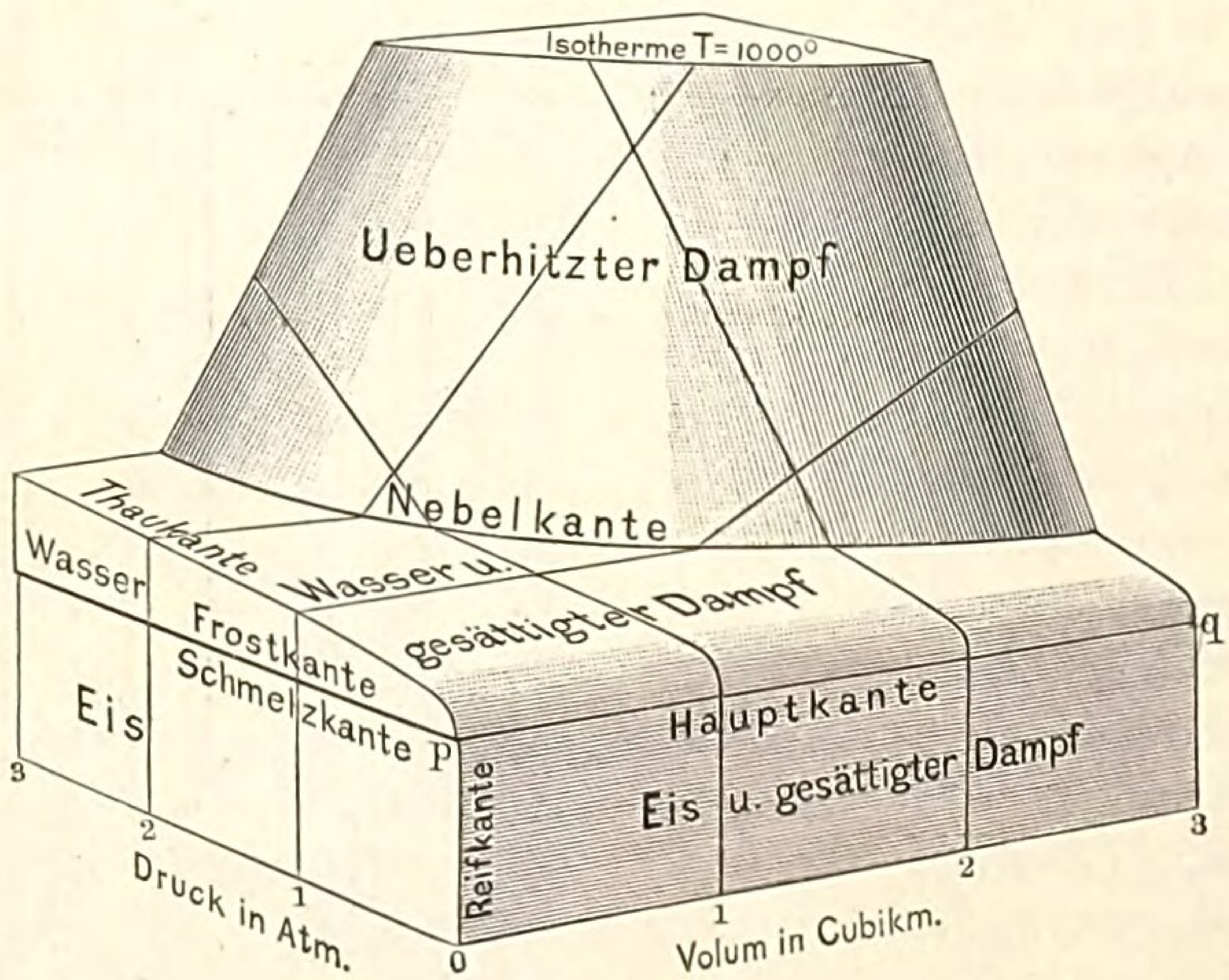


Die nach Linde's Verfahren gewonnene flüssige Luft wurde von

Holborn und Wien[1]) zur Untersuchung der thermometrischen Methoden für sehr niedere Temperaturen (Vergleich des Wasserstoff- und Luftthermometers, des Widerstandsthermometers und des thermoelektrischen Thermometers, sowie zu Schmelzpunktsbestimmungen organischer Substanzen, s. Tabelle S. 159) benutzt.

64 **Die Darstellung des Zustandes einer Substanz in ihren drei Aggregatformen mittelst der Temperaturfläche nach A. Ritter.** Im §. 28 haben wir gezeigt, dass sich der Zustand eines Gases, soweit es den Gesetzen von Mariotte und

Fig. 171.



Gay-Lussac folgt, durch eine daselbst abgebildete Temperaturfläche darstellen lässt. Ebenso kann man die viel complicirteren Verhältnisse bei der Aufeinanderfolge sämmtlicher drei Aggregatzustände einer Substanz durch eine solche Temperaturfläche anschaulich machen. In Fig. 171 ist dies nach A. Ritter[2]) für das Wasser durchgeführt. Das perspectivisch gezeichnete Modell umfasst das ganze Flächengebiet von dem Nullpunkte des Coordinatensystemes bis zur Isotherme $T = 1000$ bis zum Druck $p = 3$ Atmosphären und dem Volum $0 = 3$ cbm. Legt man senkrechte Ebenen parallel der Volumaxe, so schneiden diese die Fläche in Linien gleichen Druckes (Isobaren). Legt man senkrechte Ebenen parallel der Druckaxe, so erhält man als Durchschnitte die Linien gleichen Volums (Isopleren). Die Isothermen sind, um die Zeichnung nicht zu sehr zu compliciren, nicht gezeichnet. Der oberste kegelförmige Theil der Temperaturfläche umfasst jenen

1) Wiedem. Ann. 59, 213, 1896.

2) Beiträge zur Lehre von den Aggregatzuständen. Wiedem. Ann. 2, 273; 3, 447, 614, 1877—1878.

Theil derselben, innerhalb welchem das Wasser als überhitzter (ungesättigter) Dampf existirt. Aus dieser Region gelangen wir durch Abkühlung, wobei Druck oder Volum oder beide zugleich abnehmen, an die Grenze, die Nebelkante, wo jene Region beginnt, innerhalb welcher das Wasser theils flüsssig, theils als gesättigter Dampf existirt.

Durch weitere Abkühlung bei constantem Drucke gelangen wir an die Grenze, wo aller Dampf zu Wasser geworden (Thaukante). Das Volum dieses Wassers ist relativ so klein, dass es sich in der Zeichnung nicht mehr deutlich darstellen lässt (es beträgt ungefähr $\frac{1}{2300000}$ des ursprünglichen Volums von 3 cbm). Bei noch weiterer Abkühlung unter constantem Druck kommen wir an die Frostkante, wo das Wasser zu gefrieren beginnt, also gleichzeitig als Wasser und Eis existirt.

Während des Gefrierens wächst das Volum wieder etwas (in der Zeichnung kaum sichtbar), so dass die Schmelzkante, wo Alles zu Eis geworden ist, etwas weiter nach rechts liegt, wodurch die Fläche überhängend wird. Von da geht die Fläche bis zum absoluten Nullpunkte nahe senkrecht hinab.

Kühlt man aber Wasser und gesättigten Dampf bei constantem Volum ab, so gehen diese bei 0^0 C. ($+ 273^0$ abs. Temp.) in Eis und gesättigten Dampf über. Die Grenze der beiden Regionen bezeichnet Ritter als Hauptkante. Durch Verminderung des Volums gelangen wir an die Reifkante, welche die Grenze bildet zwischen der Region des Eises und des gemischten Zustandes Eis und Dampf.

Das Wasser existirt also entweder nur in einem Aggregatzustande: Dampf oder Wasser oder Eis, oder gleichzeitig in zwei Zuständen: Dampf und Wasser, Dampf und Eis, Wasser und Eis, oder endlich in drei Zuständen zugleich. Der letztere Fall ist durch die Punkte der Hauptkante von p nach rechts hin vorgestellt.

Man könnte demgemäss diese Kante auch die Triplexkante nennen.

Eine eingehende Besprechung dieses interessanten Modelles wäre wohl nur an der Hand desselben thunlich und verweisen wir diesbezüglich auf die Abhandlung Ritter's [1]).

Die Phasenregel von J. W. Gibbs; ihre Anwendung auf die Aggregatzustände eines Stoffes. Wir haben bereits am Schlusse des §. 40 erwähnt, dass der amerikanische Physiker J. W. Gibbs ein Grundgesetz für alle chemischen Gleichgewichts- 65

[1]) Ein solches Modell und ein zweites mit absichtlich verzerrten Verhältnissen befindet sich in der Sammlung des Polytechnicums in Aachen.

erscheinungen aufgestellt hat[1]), welches sich, namentlich unter der Hand holländischer Gelehrter, als ein ungemein fruchtbares Theorem bewährt hat. Obwohl uns hier der Raum zu einer halbwegs eingehenden Darstellung dieses Gegenstandes fehlt, so glauben wir doch wenigstens an ein oder dem anderen Beispiele die Bedeutung der Phasenregel erläutern zu sollen. Vorerst müssen wir erklären, was Gibbs unter Stoff, Phase, vollständigem und unvollständigem Gleichgewichte versteht.

Unter „Stoffe" versteht man alle diejenigen Elemente oder Verbindungen, welche mit einander in variablen Verhältnissen zu einem beliebigen heterogenen Complexe zusammentreten. So z. B. sind in einer gesättigten Lösung von Glaubersalz, welche einen Ueberschuss von diesem Salz enthält, vorhanden die „Stoffe" Na_2SO_4 und H_2O, denn diese beiden verbinden sich im Glaubersalz im Verhältniss von 1 Mol. Na_2SO_4 zu 10 Mol. H_2O, in der Lösung im Verhältniss von 1 : x Mol. Dagegen sind Na_2, S, H, O nicht als „Stoffe" im Sinne der Phasenregel zu definiren, da sie nur in constantem Verhältnisse verbunden sind. Salz und gesättigte Lösung zusammen sind ein heterogener Complex.

Unter „Phase" versteht man jeden mechanisch entfernbaren Bestandtheil eines Complexes, also die in verschiedenen Aggregatzuständen befindlichen Theile, da man durch Filtriren, Abgiessen etc. die festen Bestandtheile von den flüssigen und beide von den gas- oder dampfförmigen trennen kann. Schliessen wir z. B. die Salzlösung mit dem überschüssigen Salze in ein Gefäss ein, aus dem wir uns die Luft, welche bei der Sache nicht betheiligt ist, entfernt denken, so enthält das Gefäss die drei Phasen: festes Salz, Salzlösung, Wasserdampf. Sind mehrere feste Bestandtheile vorhanden, so zählt jeder als eine eigene Phase.

Vollständiges und unvollständiges Gleichgewicht. Da im Allgemeinen alle Substanzen verdampfen, so wird auch stets ein gewisser Dampfdruck vorhanden sein, wenn er auch oft unmessbar klein ist. So lange in dem heterogenen Complexe chemische Reactionen vor sich gehen, ändert sich dieser Dampfdruck. Sobald aber die Reactionen zu einem Abschlusse gekommen sind, also das Gleichgewicht hergestellt ist, herrscht für jede Temperatur ein bestimmter Druck. Es giebt nun gewisse Fälle, wo dieser Druck von dem Gesammtvolum und von den Mengenverhältnissen der Phasen unabhängig ist. Geben wir z. B. in ein geschlossenes Gefäss eine Quantität Wasser, einen Ueberschuss von Salz und füllen den Rest des Raumes mit gesättigtem Wasserdampf. Sofort wird sich ein Theil des Salzes lösen, ein Theil des Dampfes condensiren und endlich ein Gleichgewicht unter einem

[1]) Transactions Connecticut Academy 3, 1876; deutsche Uebersetzung von W. Oswald 1892.

bestimmten Dampfdrucke sich einstellen. Verringern wir das Volum, so vermindert sich die Dampfmenge, da ein Theil des Dampfes flüssig wird, aber es löst sich in dem condensirten Wasser auch wieder etwas Salz, bis (eine constante Temperatur vorausgesetzt) wiederum eine ebenso gesättigte Salzlösung wie früher und ein Dampfdruck gleich dem früheren vorhanden ist. Vermehren wir die Menge des festen Salzes, so führt auch dies zu demselben Gleichgewicht. Vermehren wir die Menge des Wassers, so nimmt vorübergehend über der verdünnteren Salzlösung der Dampfdruck zu, aber da sich nun wieder Salz bis zur Sättigung löst, so muss auch der Dampfdruck wieder zur alten Höhe herabsinken. Erst wenn wir die Verhältnisse so weit ändern, dass entweder aller Dampf condensirt, oder alles Salz gelöst wird, dass also von den drei Phasen die eine oder die andere (oder beide) verschwinden, kann sich von da an der Druck ändern.

In diesem Falle hatten wir also das Gleichgewicht bei zwei Stoffen und drei Phasen.

Nehmen wir aber jetzt einen Fall, wo wir zwei Stoffe und nur zwei Phasen haben. Füllen wir das geschlossene Gefäss mit Wasser und Wasserdampf und geben Schwefelsäure dazu. Der Dampfdruck nimmt ab und es tritt auch eine Art Gleichgewicht zwischen dem Dampfe und der Flüssigkeit ein. Aber diesmal wirkt eine Volumverminderung ganz anders. Denn die Concentration der Flüssigkeit wird durch die Condensation eines Theiles des Dampfes bleibend eine geringere und deshalb wird der Dampfdruck ein grösserer. Vergrösserung des Volums macht Wasser verdampfen; da aber die Concentration hierdurch gesteigert wird, so tritt das Gleichgewicht bei geringerem Dampfdruck ein. Zusatz von Wasser führt zu gesteigertem, Zusatz von Schwefelsäure zu vermindertem Dampfdruck. Der schliessliche Dampfdruck ist also (bei derselben Temperatur) nicht unabhängig vom Volum und den Mengenverhältnissen, während dies bei der Salzlösung mit Salzüberschuss der Fall war.

Wir nennen nun das Gleichgewicht ein vollständiges, wenn Aenderungen des Volums oder der Mengenverhältnisse der Bestandtheile keine Aenderung des schliesslichen Druckes herbeiführen (Fall der Salzlösung mit Salzüberschuss). Dagegen nennen wir das Gleichgewicht ein unvollständiges, wenn Aenderungen des Volums oder der Mengenverhältnisse zu einer Aenderung des schliesslichen Dampfdruckes führen (Fall der verdünnten Schwefelsäure). Wir hatten in unseren Beispielen bei zwei Stoffen und drei Phasen ein vollständiges, bei zwei Stoffen und zwei Phasen ein unvollständiges Gleichgewicht.

Die Phasenregel von W. Gibbs lautet nun allgemein: Es herrscht stets vollständiges Gleichgewicht, wenn die Anzahl der Phasen um eines grösser ist, als die Anzahl der Stoffe. Ist die Anzahl der Phasen geringer, so ist das Gleichgewicht nur ein unvollständiges. Sind um zwei Phasen mehr als Stoffe, so ist das

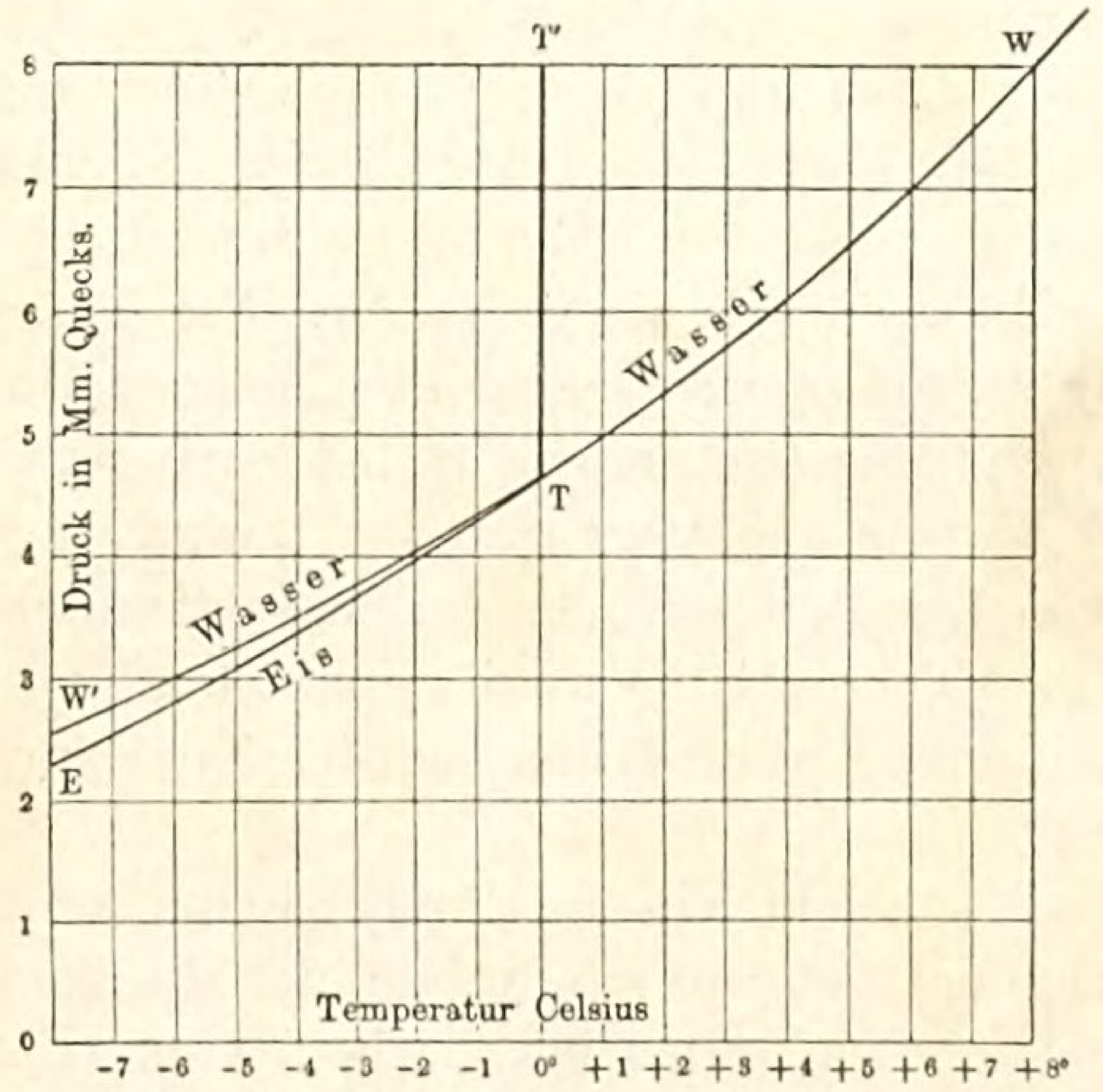
Gleichgewicht nur bei je einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Drucke bestehend.

Nehmen wir als erstes und einfachstes Beispiel den Fall, dass wir nur einen einzigen Stoff, z. B. H_2O, haben, der in den Phasen: Eis, Wasser, Dampf auftreten kann. Denken wir uns also zunächst ein geschlossenes Gefäss theils mit Wasser, theils mit gesättigtem Dampf gefüllt, so haben wir nur eine Phase mehr als Stoffe, mithin ein vollständiges Gleichgewicht. Zu jeder Temperatur gehört ein bestimmter Druck, der ganz unabhängig ist vom Volum und dem durch dasselbe bedingten Verhältniss zwischen den Mengen des Wassers und des Dampfes. Erst wenn das Volum so viel vermehrt ist, dass nurmehr Dampf vorhanden ist, oder wenn das Volum so weit vermindert ist, dass nur mehr Wasser vorhanden, kann der Druck bei derselben Temperatur kleiner oder grösser werden. In diesem Falle ist aber die Anzahl der Phasen gleich der Anzahl der Stoffe = Eins geworden; das Gleichgewicht ist ein unvollständiges.

Denken wir uns jetzt den ganzen Raum ausgefüllt durch Wasser und Eis, so haben wir wiederum nur eine Phase mehr als Stoffe und deshalb ein vollständiges Gleichgewicht. Jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Druck und umgekehrt.

Nach unserer willkürlichen Festsetzung bezeichnen wir die Temperatur, welche ein Gemisch von Eis und Wasser unter dem Druck von 760 mm Quecksilber annimmt, mit 0° C. Entfernen wir die Luft, so dass Eis und Wasser nur unter dem Drucke ihres eigenen Dampfes stehen, so beträgt derselbe für beide nurmehr 4,5 mm. Bei diesem um 755,5 mm geringeren Drucke ist der Schmelzpunkt um 0,007456° C. höher als 0° (s. §. 39). Eis und Wasser haben also bei + 0,007456° C. den Druck 4,5 mm.

Fig. 172.



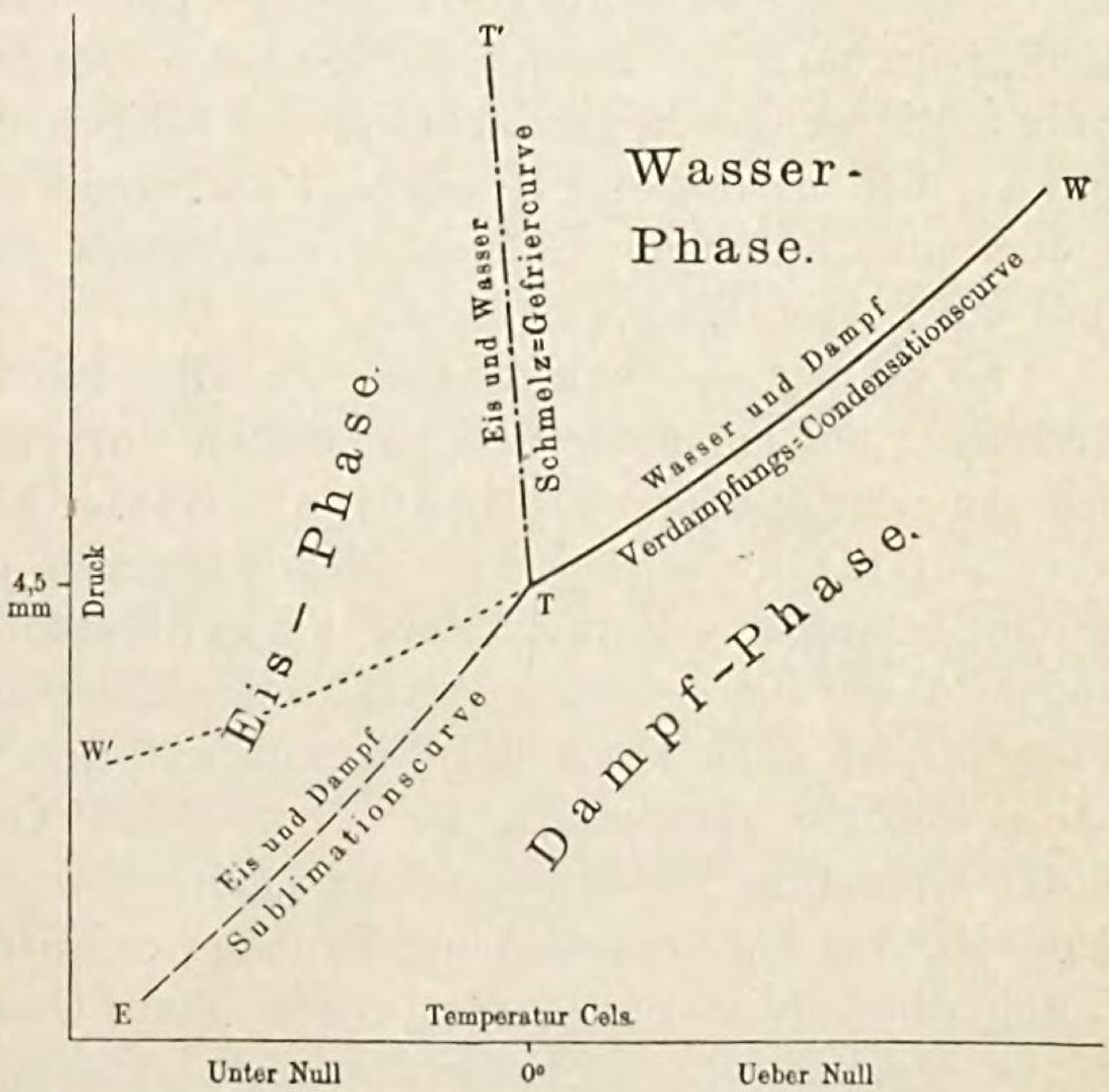
Comprimiren wir beide auf kleineres Volum, bis der Druck auf 1 Atmosphäre gestiegen, so sinkt zunächst der Schmelzpunkt auf 0°, aber sofort schmilzt auch ein Theil des Eises und es stellt sich beim kleineren Volum und verändertem Mengenverhältniss, da Platz geschaffen ist, der niedere Druck wieder ein, der bei + 0,007456° C. wiederum 4,5 mm beträgt. Erst wenn durch hinlängliche Volumverminderung alles Eis zu Wasser, oder bei Volumvermehrung alles Wasser zu Eis geworden, kann weitergehende Volumänderung den Druck

bleibend ändern. Dann haben wir aber nurmehr eine Phase und ein unvollständiges Gleichgewicht.

Um diese Beziehungen leichter zu überschauen, ist eine graphische Darstellung sehr geeignet. Fig. 172 zeigt dieselbe in richtigem Verhältniss.

Die Abscissen bedeuten Celsiustemperaturen, die Ordinaten Drucke in Millimeter Quecksilber. Die Curve *W' W* ist die Spannkraftscurve des über Wasser gesättigten Wasserdampfes zwischen -8^0 und $+8^0$ C. (Verdampfungs- oder Condensationscurve). Das Stück *W' T* entspricht dem künstlich unterkühlten Wasser. Die Curve *E T* ist die Spannkraftscurve des Dampfes über dem Eise (Sublimationscurve). Der Punkt *T* entspricht der Temperatur $+0{,}007456^0$ C. und dem Drucke 4,5 mm. Er ist der Schnittpunkt der beiden Dampfspannungscurven[1]; seine Abscisse entspricht dem Schmelzpunkte des Eises beim Drucke 4,5 mm, welcher letztere bei dieser Temperatur dem Eise und Wasser gemeinschaftlich ist. Unterhalb dieser Temperatur ist die Spannkraft über dem Eise, wie theoretisch und experimentell erwiesen ist, niedriger als über dem unterkühlten Wasser. Die Curve *T T'* ist die Gefrierpunkts- oder Schmelzpunktscurve des Eises für verschiedene Drucke. Da der Schmelzpunkt bei steigendem Drucke niedriger wird, so muss diese Curve nach oben hin etwas nach links geneigt sein. Da aber bei einem Drucke von 1000 mm diese Erniedrigung erst $^1/_{100}{}^0$ erreicht, so ist diese Neigung bei diesem Maassstabe der Zeichnung absolut nicht bemerkbar.

Fig. 173.



Aus diesem Grunde ist die Fig. 173 so gezeichnet, dass diese Neigung sowohl, als auch der Unterschied der Spannkräfte über Eis und über Wasser deutlicher hervortreten. An dieser idealen Zeich-

[1]) Dass die beiden Spannungscurven von einander abweichen, haben zuerst W. Thomson und Kirchhoff theoretisch erschlossen und W. Fischer (Wiedem. Ann. 28, 400, 1886) experimentell nachgewiesen.

nung sehen wir wieder die drei Curven, welche die drei Phasen des Stoffes H_2O abgrenzen, in dem Punkte T zusammentreffen[1]) (TW' ist nur die Fortsetzung von WT). Dieser Punkt T ist der einzige Punkt der Zeichnungsebene, in welcher der Stoff H_2O in drei Phasen existiren kann, er heisst deshalb der Tripelpunkt. Geht man von diesem Punkte zu Nachbarpunkten über, das heisst, lässt man Temperatur oder Druck (oder beide) nur ein wenig sich ändern, so verschwindet sofort mindestens eine der Phasen. Erhöht man die Temperatur allein, so verschwindet die feste und die flüssige Phase und bleibt nur die Dampfphase, vertieft man die Temperatur allein, so verschwindet die flüssige und die Dampfphase; erhöht man den Druck allein, so bleibt nur die flüssige Phase, erniedrigt man den Druck allein, so bleibt nur die Dampfphase. Erhöht man aber Temperatur und Druck so, dass man sich auf der Verdampfungscurve weiter bewegt, so bleiben die flüssige und die Dampfphase bestehen. Erniedrigt man die Temperatur und den Druck, so dass man auf der Sublimationscurve weiter schreitet, so bleiben die feste und die Dampfphase. Erhöht man den Druck und erniedrigt zugleich die Temperatur, indem man durch die Gefriercurve aufwärts geht, so bleibt die feste und die flüssige Phase bestehen.

So oft wir also von T aus, wo alle drei Phasen neben einander bestehen, auf einer der drei genannten Curven fortschreiten, kommen wir zu Zuständen vollständigen Gleichgewichtes, sobald wir aber auf die zwischen zwei solchen Curven gelegenen Felder übergehen, gelangen wir zu Zuständen unvollständigen Gleichgewichtes. Jedem dieser Felder entspricht also das Existenzgebiet je einer der drei Phasen. So z. B. kann das Eis nur auf dem Felde ETT' existiren, seine höchste Temperatur ist $+ 0{,}007456^0$ C., oberhalb welcher es unter allen Umständen schmelzen muss. Unterhalb dieser Temperatur kann das Eis bei verschiedenen Drucken existiren, deren untere Grenze durch die Sublimationscurve, deren obere Grenze durch die Gefriercurve gegeben ist. Je tiefer die Temperatur sinkt, desto grösser wird rasch das Druckintervall, innerhalb welchem das Eis existiren kann. Ebenso gehören zu jedem Drucke beliebig viele Temperaturen. Das Feld $T'TW$ entspricht dem Existenzgebiete des flüssigen Wassers. Dasselbe hat ein Druckminimum bei 4,5 mm. Unterhalb dieses Druckes kann es nicht mehr existiren. In Berührung mit Eis allein kann es nur unter $+ 0{,}007656^0$ C. existiren, in Berührung mit Dampf allein nur oberhalb dieser Temperatur. Zu jeder Temperatur gehören

[1]) Denkt man sich in dem Ritter'schen Modelle, §. 64, die Curven auf die durch die Druck- und Temperaturaxe gehende Ebene projicirt, so entspricht die Projection der Thaukante der Verdampfungs- (Condensations-) Curve, die Projection der Frost- oder Schmelzkante der Gefriercurve, die Projection der Reifkante der Sublimationscurve, endlich die Projection der Hauptkante dem Punkte T (Tripelpunkt).

beliebig viele Drucke und umgekehrt zu jedem Drucke beliebig viele Temperaturen bis hinauf zur kritischen Temperatur.

Das Existenzgebiet des Dampfes *ETW* hat weder ein Druck- noch ein Temperaturmaximum oder -minimum, nur wird es nach rechts hin von der kritischen Temperatur, welche bei 365^0 liegt, begrenzt, oberhalb welcher der Wasserdampf in permanentes Wassergas übergeht.

All das eben Gesagte ergiebt ein Blick auf unser Diagramm sofort von selbst. Es wird dadurch im speciellen Falle die allgemeine Regel von Gibbs bestätigt:

n Stoffe	in	n	Phasen	geben	unvollständiges	Gleichgewicht,
n	„	$n+1$	„	„	vollständiges	„
n	„	$n+2$	„	„	Gleichgewicht in multiplen Punkten.	

In unserem Falle ist der multiple Punkt ein Tripelpunkt. Es giebt aber auch Fälle mit Quadrupel- und Quintupelpunkten etc., wofür wir im nächsten Paragraphen ein Beispiel bringen werden.

Ausser den besprochenen Gleichgewichtszuständen giebt es aber noch ein labiles Gleichgewicht des Wassers, welches durch das Stück *TW'* der unter *T* fortgesetzten Verdampfungscurve gebildet wird. Es ist die Spannkraftscurve des unterkühlten Wassers. Erschütterungen, am sichersten Einführen einer noch so kleinen Quantität der festen Phase hat den Uebergang aus diesem labilen Zustande in einen stabilen zur Folge.

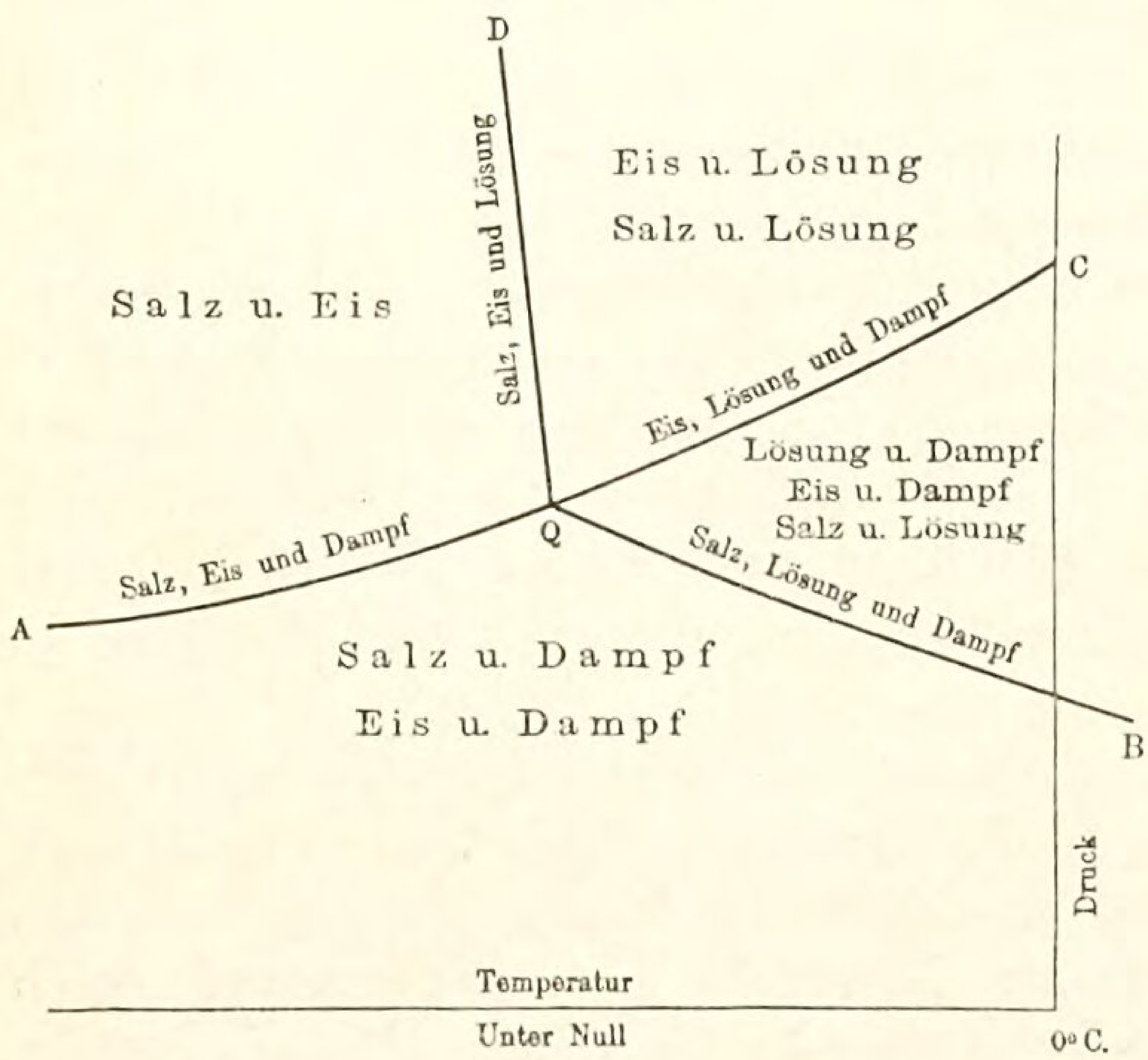
Die für den Stoff H_2O gegebenen Darstellungen gelten im Wesentlichen auch für die anderen Stoffe, welche in drei Aggregatzuständen vorkommen können; nur hat die Curve *TT* bei den meisten derselben eine oben nach links geneigte Lage, da der Schmelzpunkt durch gesteigerten Druck meistens erhöht wird. Die daraus sich ergebenden Modificationen in dem Verhalten dieser Stoffe ergeben sich nach dem Vorgetragenen von selbst.

Die Phasenregel, angewendet auf zwei Stoffe mit drei Phasen; gesättigte Lösungen; Kryohydrate. 66 Unter einer Lösung wollen wir im Allgemeinen einen homogenen flüssigen Complex verstehen, der zwei oder mehrere Bestandtheile enthält. Man unterschied früher zwischen Lösungen und Mischungen, je nachdem einer der Bestandtheile für sich im festen Zustande existirt oder nicht. Bei den Lösungen unterschied man zwischen dem gelösten Körper und dem Lösungsmittel. Aber diese Unterscheidungen sind sämmtlich theoretisch nicht haltbar. Bei einer Kochsalzlösung z. B. betrachtet man gewöhnlich das Kochsalz als den gelösten Körper, das Wasser als das Lösungsmittel. Nun kann aber das Kochsalz auch geschmolzen werden, das Wasser dagegen gefrieren. Geben wir Eisstücke in das geschmolzene Kochsalz, so gelangen wir zu derselben Lösung, wie wenn wir festes Kochsalz in Wasser geben. Ebenso ver-

schwindet der Unterschied zwischen Lösung und Mischung. Ein mit Wasser verdünnter Alkohol wird gewöhnlich als Mischung bezeichnet, man könnte ihn ebenso gut eine Lösung von Eis in Alkohol nennen. Seitdem v. Wroblewski den Alkohol zum Krystallisiren gebracht hat, könnten wir aber verdünnten Alkohol auch erhalten, indem wir festen Alkohol in Wasser lösen. Wir wollen demnach hier „Lösung" im oben definirten allgemeinen Sinne gebrauchen, ohne Rücksicht auf den Aggregatzustand, den die Bestandtheile bei der gewöhnlichen Umgebungstemperatur besitzen.

Gesättigt können wir eine Lösung immer nur in Bezug auf einen bestimmten Körper, der sich im festen (oder gasförmigen) Zustande befindet, nennen, denn dieselbe Lösung kann gleichzeitig für einen Körper gesättigt, für einen anderen ungesättigt oder übersättigt sein. Wir heissen sie in Bezug auf einen Körper gesättigt, wenn sie bei constanter Temperatur von demselben nichts mehr aufzunehmen vermag.

Fig. 174.



Betrachten wir nun eine solche gesättigte Lösung, z. B. eines Salzes, so haben wir im Sinne der Phasenregel zwei Stoffe: Salz und H_2O. Dieselben können in vier Phasen existiren, nämlich als Salz, Eis, Lösung und Dampf. Von diesen vier Phasen giebt es vier Combinationen zu dreien:

Salz, Eis, Lösung, Salz, Eis, Dampf, Salz, Lösung, Dampf,
Eis, Lösung, Dampf,

und sechs Combinationen zu zweien:

Salz, Eis, Salz, Lösung, Salz, Dampf, Eis, Lösung, Eis, Dampf,
Lösung, Dampf.

Mithin haben wir nach der Phasenregel zu erwarten, dass es vier vollständige Gleichgewichte und sechs unvollständige Gleichgewichte gebe, wozu noch das Gleichgewicht mit allen vier Phasen in einem Quadrupelpunkte kommt.

Die schematische Fig. 174 stellt dies dar. Die Curve AQ, welche mit der Dampfcurve des Eises identisch ist (weil die Spannkraft der Salzdämpfe unmessbar ist), stellt alle jene zusammengehörigen Werthe

der Temperatur und des Druckes dar, welche eine gleichzeitige Existenz von Salz, Eis und Dampf ermöglichen. Die Curve QB ist die Dampfspannungscurve der gesättigten Lösung, je höher die Temperatur, desto concentrirter wird die Lösung, desto geringer die Spannung des Dampfes über derselben. Die Curve QC, welche bei der Temperatur 0^0 endet, giebt die Bedingungen für das vollständige Gleichgewicht bei Coexistenz der Phasen Eis, Lösung und Dampf (oberhalb 0^0 setzt sich dieselbe als die Spannungscurve des reinen Wassers fort). Die Curve QD endlich repräsentirt das vollständige Gleichgewicht für die Phasen Salz, Eis und Lösung. Der Punkt Q entspricht der Coexistenz aller vier Phasen, von denen Eis und Salz zusammen das Kryohydrat bilden, welches sich aus der Lösung ausscheidet. Die unvollständigen Gleichgewichte, durch je zwei Phasen gebildet, vertheilen sich in der aus der Figur ersichtlichen Anordnung auf die Regionen zwischen den Curven.

Auf Beispiele mit Quintupel- und Sextupelpunkten, wie sie sich bei Doppelsalzen und bei sogenannten Salzpaaren ergeben, können wir hier nicht eingehen, müssen vielmehr auf die Originalarbeiten von Roozeboom, Schreinemaker u. A. verweisen[1]).

[1]) Eine auszugsweise Darstellung findet sich in der Schrift von W. Meyerhoffer, „Die Phasenregel und ihre Anwendungen“, Leipzig 1893.

Drittes Capitel.

Von der Wärmemenge (Calorimetrie).

67 **Begriff der Wärmemenge, Definition der Wärmeeinheit.** Die Eigenschaft der Körper, welche wir die Wärme nennen, ist nach zwei Richtungen einer quantitativen Abstufung fähig; einmal nach der Wärmehöhe oder Temperatur, wovon das erste Capitel handelte, dann nach der Wärmemenge, welche in diesem Capitel zur Behandlung kommt.

Bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts wurden diese beiden Begriffe von den Physikern nicht klar aus einander gehalten; erst Joseph Black[1]) machte auf deren wesentlichen Unterschied aufmerksam, indem er sich äusserte[2]), dass seine Vorgänger „die Menge der Wärme in verschiedenen Körpern mit ihrer allgemeinen Stärke oder inneren Kraft verwechseln, ob es gleich klar ist, dass dies zwei verschiedene Dinge sind, welche immer unterschieden werden sollten. Wenn wir z. B. ein Pfund Wasser in einem Gefässe haben und zwei Pfund in einem anderen, und diese beiden Massen gleich warm sind, wie das Thermometer angiebt, so ist es klar, dass die zwei Pfund doppelt die Menge der Wärme haben, welche in einem Pfunde enthalten ist". Durch diese Begriffsunterscheidung und die daran anschliessende Aufstellung des Begriffs der Wärmecapacität wurde Black zum Begründer der Calorimetrie.

Um dem Gedankengange Black's einen möglichst einwurfsfreien Ausdruck zu geben, könnten wir etwa von der Thatsache ausgehen, dass wir, um n kg Eis zu schmelzen, oder n kg Wasser vom Schmelzpunkt des Eises bis zum Sieden zu erhitzen, oder n kg Wasser zu verdampfen, n mal so viel Brennmaterial aufwenden müssen, als wir

[1]) Geboren 1728 zu Bordeaux, gestorben 1799 als Professor der Chemie in Edinburg.

[2]) Lectures on the elements of Chemistry etc. (nach dem Tode des Autors publicirt von J. Robinson, Edinb. 1803, deutsch von Crell, Hamburg 1804, I, S. 100).

brauchen, um dieselbe Wirkung der Wärme unter sonst ganz gleichen Umständen an einem Kilogramm Eis oder Wasser hervorzubringen. Indem wir also die Grösse der Wirkung proportional setzen den Massen ein und derselben Substanz, von denen die Wirkung ausgeht oder auf welche sie übergeht, und für diese Quantität abkürzungsweise den Ausdruck Wärmemenge einführen, können wir sagen: die Wärmemengen, welche wir brauchen, um an verschieden grossen Massen ein und desselben Körpers unter genau denselben Verhältnissen dieselbe Veränderung hervorzubringen, sind diesen Massen proportional. Dagegen ist es nicht von vornherein sicher, ja im Allgemeinen nicht einmal richtig, dass die Steigerung der Temperatur eines Körpers um n Grade n mal so viel Wärme erfordert, als die Erwärmung um 1^0. Denn die Temperatursteigerung von 0^0 bis 1^0 ist nicht eine „unter genau denselben Verhältnissen“ hervorgebrachte Veränderung, wie die von 1^0 bis 2^0... oder von $n - 1^0$ bis n^0. Ist ja doch unsere von der Ausdehnung abgeleitete Temperaturscala, wie wir im ersten Capitel mehrfach hervorgehoben haben, eine ganz willkürliche. Um daher ein von der Wahl der Temperaturscala ganz unabhängiges Maass der Wärmemenge aufzustellen, wollen wir festsetzen:

Als Einheit der Wärmemenge gilt der hundertste Theil jener Wärmemenge, welche 1 kg Wasser vom Schmelzpunkte des Eises bis zum normalen Siedepunkte erhitzt. Sie führt die Bezeichnung Kilogrammcalorie (oder grosse Wärmeeinheit) und ist identisch mit der Wärmemenge, welche 10 g Wasser von 0^0 bis zum Sieden bringt.

Der tausendste Theil derselben heisst Grammcalorie (kleine Wärmeeinheit).

Die so definirte Einheit ist von der absoluten Masseneinheit abgeleitet, enthält aber ausserdem noch ein willkürlich gewähltes Temperaturintervall, das selbst wieder von einem willkürlich gewählten Normaldrucke abhängt. Eine ausschliesslich dem absoluten Maasssysteme angehörige Wärmeeinheit werden wir später mit Hülfe des Satzes von der Aequivalenz zwischen Arbeit und Wärme ableiten [1]).

[1]) Prof. E. Mach, welcher in seinem ausgezeichneten Buche „Die Principien der Wärmelehre“, S. 182, die übliche Definition der Wärmemenge einer Kritik unterzieht, schlägt zur Ableitung derselben folgende Fassung vor: „Zwei gleichartige, ungleich grosse Massen m und m' ertheilen sich Temperaturänderungen v und v', wobei erfahrungsgemäss $mv = m'v'$. Dieses Product mv nennt man Wärmemenge.“ Dagegen haben wir das Bedenken, dass diese Gleichung nur dann genau gilt, wenn man die aus Mischungsversuchen mit derselben Substanz abgeleitete (Rinaldini'sche) Temperaturscala zu Grunde legt. Dann sagt aber die Gleichung keine neue Erfahrung aus, denn man hat eben v und v' so bestimmt, dass die Producte mv und mv' einander gleich werden, d. h. man hat die Vorstellung, dass die Wärmemenge beim Mischen constant bleibe, vorweggenommen. Wählt man aber eine andere Temperaturscala, z. B. die aus der Ausdehnung abgeleitete, so wird die Gleichsetzung der Producte mv und $m'v'$ von der Erfahrung mehr oder

Nachdem es sich dann durch Messungen herausgestellt hat, dass die Wärmemengen, welche man 1 kg Wasser zuzuführen hat, um seine Temperatur, gemessen nach den in der Praxis üblichen Scalen, um *t* Grade zu steigern, nahe proportional diesen Temperatursteigerungen sind, kann man in der Praxis dort, wo es nicht auf die volle Genauigkeit ankommt, auch jene Wärmemenge = Eins setzen, welche 1 kg (Gramm) Wasser um 1^0 C. erwärmt. Je nachdem man diese Steigerung von 0 bis 1^0 oder von 99 bis 100^0 vornimmt, erhält man, wie wir später hören werden, für die so definirte Einheit Werthe, welche um ca. 1 bis 3 Proc. von einander abweichen. Der mittlere Betrag aller dieser Wärmeeinheiten stimmt dann mit der oben gegebenen Definition der Calorie überein. Dieselbe wird daher auch die mittlere Calorie genannt.

Die Calorimetrie befasst sich mit der Aufsuchung äquivalenter Wärmewirkungen; sie sucht die diesen Wirkungen entsprechenden Wärmemengen nach der gewählten Einheit in Zahlenwerthen auszudrücken. Ihre Aufgaben sind daher insbesondere folgende:

I. Messung der Wärmemengen, welche erforderlich sind, um unter bestimmten Umständen die Temperatur der Körper auf verschiedene Höhen zu bringen (specifische Wärme oder Wärmecapacität).

II. Messung der Wärmemengen, welche nöthig sind, um unter bestimmten Umständen den Aggregatzustand der Körper zu ändern (Schmelzwärme, Verdampfungswärme).

III. Messung der Wärmemengen, welche bei chemischen Processen verbraucht oder hervorgebracht werden (Zersetzungs- oder Verbindungswärme, Verbrennungswärme, Umsetzungswärme).

IV. Messung der Wärmemengen, welche auf irgend eine andere Weise durch Umwandlung einer anderen Energieform erzeugt werden (Wärme, entstanden durch Arbeit, durch elektrischen Strom, durch Strahlung etc.).

Von diesen Aufgaben der Calorimetrie wollen wir in diesem Capitel die ersten zwei behandeln, die dritte und vierte bleibt späteren Capiteln vorbehalten.

weniger abweichen, je nach der Substanz, die man mischt, und je nach der Substanz, deren Ausdehnung man zur Aufstellung der Temperaturscala gewählt hat. Uebrigens ist auch die von uns benutzte Definition der Wärmemenge auf dem Producte mv begründet, nur mit dem Unterschiede, dass m die Masse einer bestimmten Substanz (Wasser) und v eine bestimmte constante Temperaturdifferenz (Eisschmelzpunkt — Wassersiedepunkt) bedeuten. Damit entfällt jede Ungenauigkeit und die missliche Abhängigkeit der Definition von der willkürlichen Wahl einer Temperaturscala. Wenn man ein Bunsen'sches Eiscalorimeter mittelst gewogener Quantitäten siedenden Wassers geaicht hat, so misst man mittelst desselben die Wärmemengen genau nach der angegebenen Definition. Dieselbe ist in der That von Bunsen zuerst in Vorschlag gebracht worden.

Der Begründer der Calorimetrie ist, wie bereits erwähnt, Black. In England wurde dieselbe durch Irvine, Crawford, Andrews, Joule, in Frankreich durch Lavoisier und Laplaçe, Dulong und Petit, Régnault, Hirn, Favre und Silbermann, Marignac, Berthelot, in Schweden durch Wilke, in Dänemark durch Thomsen, in Deutschland durch Kopp, Neumann, Bunsen, Stohmann u. A. gefördert.

Wärmecapacität und specifische Wärme. Unter Wärmecapacität irgend eines Körpers von beliebiger Masse verstehen wir die Wärmemenge, gemessen nach Calorien, welche zugeführt werden muss, um die Temperatur dieses Körpers um 1° C. zu steigern. Diese Wärmemenge ist abhängig einmal von der Masse des Körpers und ausserdem noch von einer Constanten, welche dem Stoffe, aus welchem der Körper besteht, eigenthümlich ist. Diese Constante, welche die specifische Wärme[1]) (= Wärmecapacität der Masseneinheit) genannt wird, ist überdies, wie wir später erörtern werden, von der absoluten Höhe der Temperatur und vom Drucke abhängig. 68

Um durch einen einfachen Vorlesungsversuch die Verschiedenheit der specifischen Wärme verschiedener Stoffe zu zeigen, kann man so vorgehen: Ueber eine kleine, constant brennende Gasflamme setzen wir nach einander in einem dünnwandigen Gefässe aus Metall gleiche Gewichtsmengen von Wasser, Alkohol und Terpentinöl von gleicher Anfangstemperatur. Wir beobachten dann unter Umrühren die Zeiten in Secunden, welche vergehen, bis die Temperatur in diesen Flüssigkeiten auf ein und dieselbe Höhe, z. B. um 20°, gestiegen ist[2]). Der

[1]) Der Ausdruck Wärmecapacität wurde zuerst von Black gebraucht, der allerdings die Wärme noch als eine Art Materie betrachtete. Bei Besprechung eines von Fahrenheit auf Veranlassung Boerhave's ausgeführten Mischversuches von Wasser und Quecksilber verschiedener Temperatur weist er nämlich darauf hin, dass „dieselbe Menge der Materie der Wärme eine grössere Kraft zeigt, das Quecksilber zu erwärmen, als das Wasser. Quecksilber hat daher weniger Capacität für die Materie der Wärme (wenn ich mich dieses Ausdruckes bedienen darf) als Wasser, es erfordert eine geringere Menge derselben, um seine Temperatur um dieselbe Anzahl von Graden zu erhöhen". —

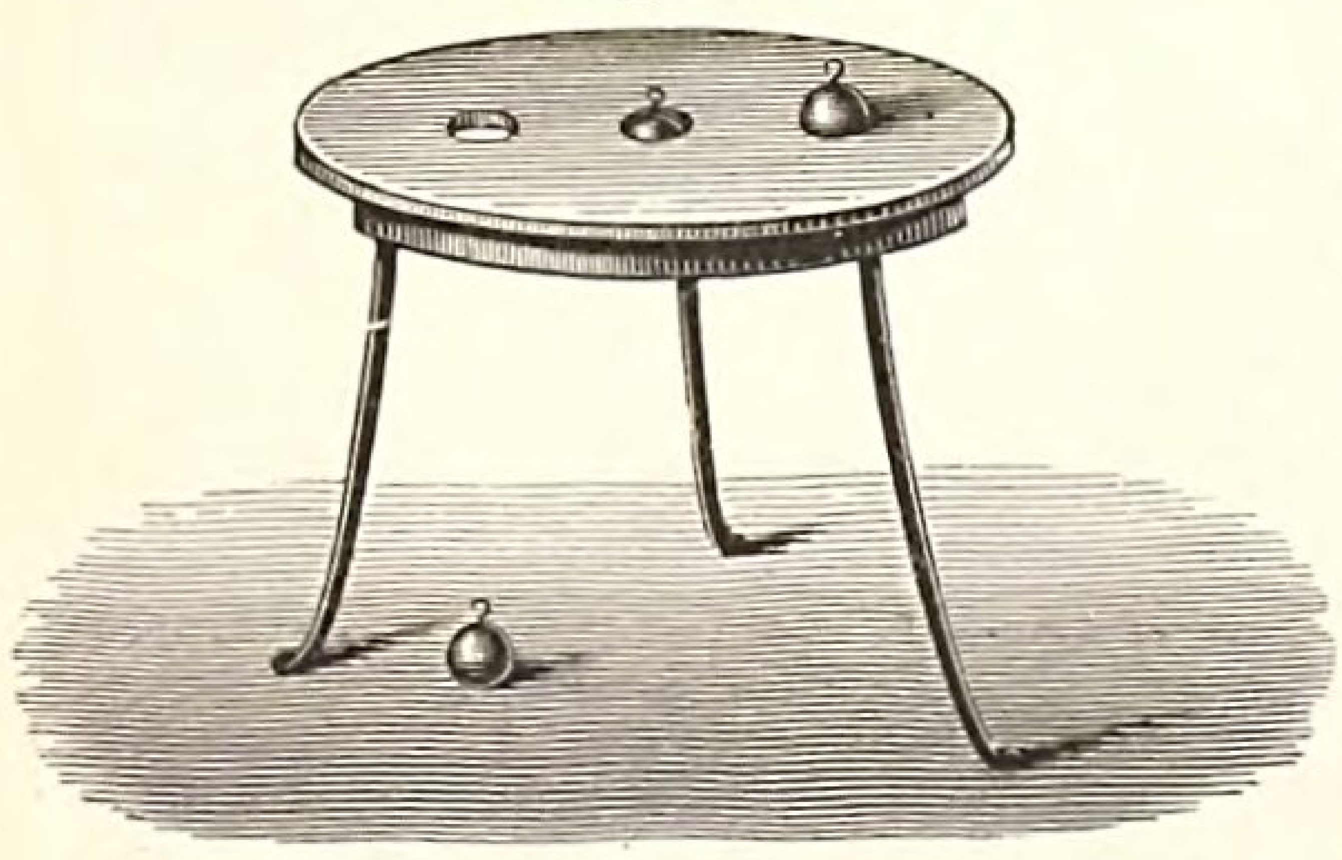
Wenn wir von der Wärmecapacität eines Stoffes sprechen, so verstehen wir darunter stillschweigend die Masseneinheit des Stoffes, d. h. wir gebrauchen den Ausdruck in derselben Bedeutung wie „specifische Wärme". Die Wärmecapacität eines Körpers von beliebiger Masse, d. h. das Product aus seiner Masse mit seiner specifischen Wärme wird auch oft sein „Wasserwerth" genannt. Die Analogie der „Wärmecapacität" mit der elektrischen Capacität lässt die oben gegebene Fassung als zweckmässig erscheinen. Der Ausdruck „specifische Wärme" wurde von Gadolin in Abo 1784 eingeführt. Unter „relativer Wärme" versteht man nach E. Mach's Vorschlag die Wärmecapacität der Volumeinheit.

[2]) Um diesen instructiven Versuch einem grösseren Auditorium vorzuführen, kann man ein elektrisches Contactthermometer benützen, welches

Versuch wird ergeben, dass sich diese Zeiten ungefähr verhalten, wie 100 : 60 : 42. Indem wir nun diese Zeiten den zugeführten Wärmemengen proportional setzen, und die specifische Wärme des Wassers gemäss der Definition der Wärmeeinheit = Eins setzen, erhalten wir für die specifische Wärme von Alkohol und Terpentinöl die Werthe 0,6 und 0,42. Für Quecksilber würden wir die noch viel kleinere Zahl 0,03 erhalten haben.

Ein Vorlesungsversuch, der wenigstens beiläufig zeigen lässt, dass die specifische Wärme verschiedener Metalle verschieden gross ist, wurde von Tyndall angegeben. Er beruht auf der Erwägung, dass, wenn man einen erhitzten Körper auf Wachs legt, die Menge des geschmolzenen Wachses proportional der Wärmemenge ist, die der Körper giebt, indem er sich von seiner höheren Anfangstemperatur bis zum Schmelzpunkte des Wachses abkühlt, welche Wärmemenge gleich derjenigen ist, die er aufnehmen müsste, um sich umgekehrt von dieser Schmelztemperatur auf die höhere zu erhitzen.

Fig. 175.



Drei gleich schwere Kugeln von Kupfer, Zinn und Blei, ungefähr von der Grösse einer Flintenkugel, welche mit kleinen Häkchen versehen sind, werden an Fäden in siedendes Wasser eingehängt und, nachdem sie dessen Siedetemperatur angenommen haben, herausgehoben und nach raschem Abschleudern des anhängenden Wassers neben einander auf eine Wachsplatte von ungefähr 3 mm Dicke gelegt (Fig. 175). Nach kurzer Zeit fällt die Kupferkugel durch das Loch, das sie aufgeschmolzen hat, die Zinnkugel sinkt so weit ein, dass sie unterhalb zum Vorschein kommt, während die Bleikugel nur wenig eingesunken ist. Kupfer hat daher unter diesen Metallen die grösste, Zinn eine mittlere, Blei die kleinste specifische Wärme. Ihre specifischen Wärmen verhalten sich ungefähr wie 9 : 5 : 3.

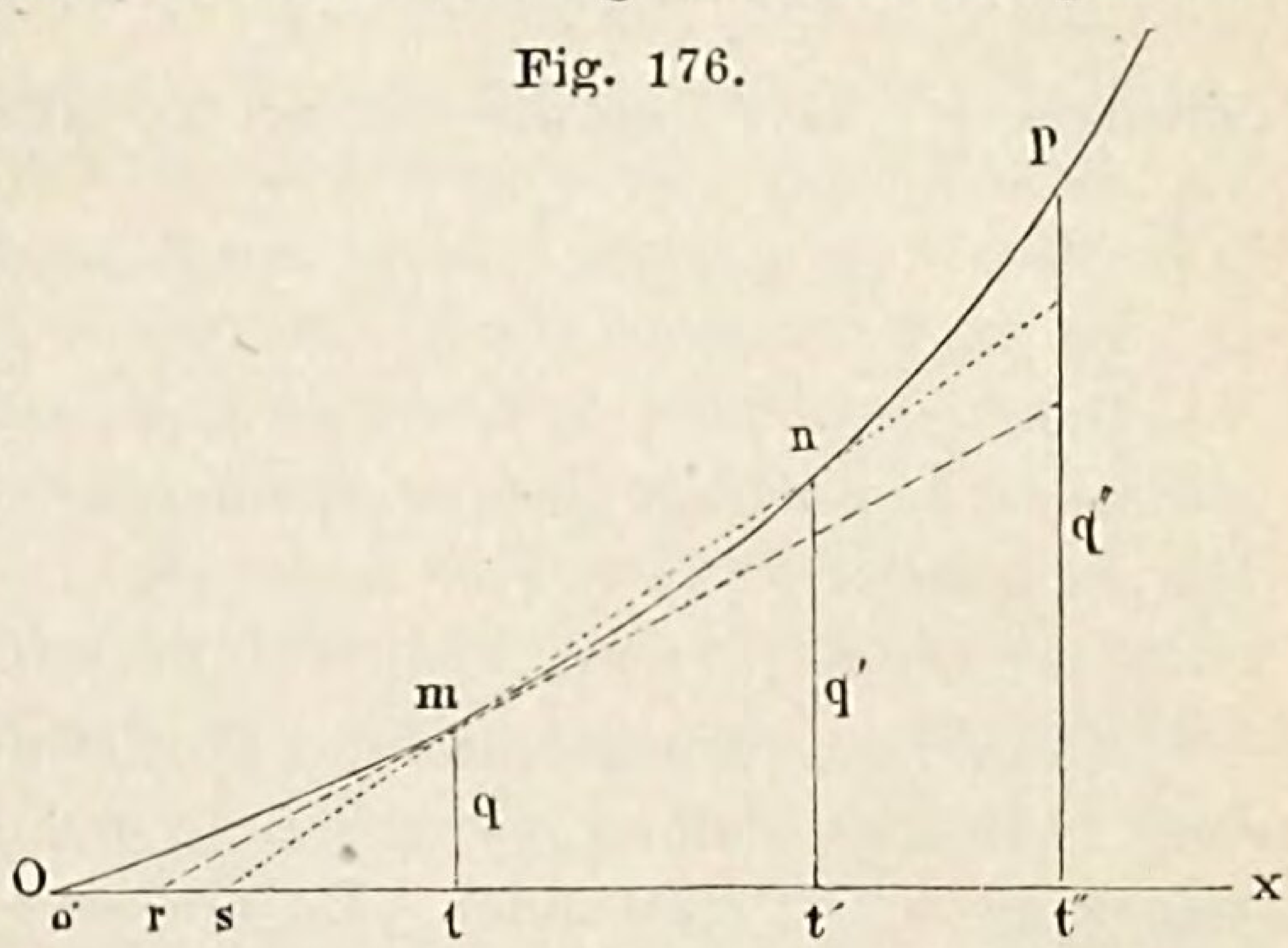
Die specifische Wärme ist, wie bereits bemerkt, von der absoluten Höhe der Temperatur abhängig, d. h. man braucht im Allgemeinen eine andere (meist grössere) Menge Wärme, um den Körper von höherer Anfangstemperatur an um 1° zu erwärmen, als man braucht, um ihn von 0 bis 1° zu erwärmen. Auf dieser Veränderlichkeit beruhen weiter die Definitionen der „wahren specifischen Wärme“ und der „mittleren specifischen Wärme“, welche sich ebenso zu einander verhalten, wie der „wahre“ Ausdehnungscoëfficient zum mittleren (§. 13).

beim Erreichen einer bestimmten Temperatur durch Stromschluss eine Klingel in Gang setzt. Die Flüssigkeiten müssen während der Erwärmung umgerührt werden.

Um uns hierüber vollständig klar zu werden, wollen wir wiederum, wie dort, eine geometrische Darstellung benutzen (Fig. 176).

Einem Körper von der Masse eines Kilogramms und der Temperatur 0^0 werde Wärme zugeführt; die dadurch hervorgebrachten Temperatursteigerungen werden auf der Abscissenaxe Ox, die dazu erforderlichen Wärmemengen als Ordinaten aufgetragen. So z. B. entspreche der Temperatursteigerung von 0^0 bis t^0 die Wärmemenge q, der Temperatursteigerung von 0^0 bis t'^0 die Wärmemenge q' etc. Die oberen Enden m, n, p der so erhaltenen Ordinaten q, q', q'' werden durch eine stetige Curve verbunden, welche vom Anfangspunkte 0 ihren Ausgang nimmt. Wir nennen dann $q' - q$ den Wärmebedarf zur ganzen Temperatursteigerung von t bis t', $\frac{q' - q}{t' - t}$ den mittleren Wärmebedarf pro Grad oder die mittlere specifische Wärme zwischen t und t'.

Fig. 176.



Lassen wir den Punkt n immer näher an m rücken und die Sehne mn endlich in die Tangente rm übergehen, so erhalten wir für die mittlere specifische Wärme einen Grenzwerth, der in den deutschen Lehrbüchern die wahre specifische Wärme für die Temperatur t, von französischen Autoren *la chaleur spécifique élémentaire* genannt wird [1]).

Um dieselbe zu berechnen, gehen wir ganz analog vor, wie im §. 13 beim wahren Ausdehnungscoëfficienten. Der Zusammenhang zwischen zugeführter Wärme q und Temperatursteigerung t (von 0^0 an) lässt sich (genähert) ausdrücken durch eine Gleichung von der Form:

$$q = At + Bt^2,$$

[1]) Der Ausdruck „wahre specifische Wärme“ wird von R. Clausius (Abhandlungen über die mech. Wärmetheorie I, S. 258, Anm.) noch in einem ganz anderen Sinne gebraucht. Nicht alle zugeführte Wärme wird zur Temperatursteigerung der Körper verwendet, ein Theil bringt, wie wir später hören werden, andere Wirkungen hervor und wird dabei verbraucht, so dass also die in einem Körper nach der Erwärmung noch als solche enthaltene Wärmemenge sich von der zugeführten unterscheidet. Clausius hat nun früher den nur zur Temperatursteigerung dienenden Wärmeantheil (bezogen auf 1^0 und 1 kg) die „wahre specifische Wärme“, später die „wahre Wärmecapacität“ genannt und vorgeschlagen, dafür einfach „Wärmecapacität“ zu gebrauchen. Wir wollen, um nicht eine Begriffsverwechselung herbeizuführen, von dieser Definition keinen Gebrauch machen.

ebenso gilt für q' und t':

$$q' = At' + Bt'^2,$$

woraus folgt der Wärmebedarf zur Temperatursteigerung von t auf t':

$$q' - q = A(t' - t) + B(t'^2 - t^2),$$

und daraus erhält man die mittlere specifische Wärme von t bis t':

$$c_{t-t'} = \frac{q' - q}{t' - t} = A + B(t' + t).$$

Geht nun t' über in t, so wird die rechte Seite dieser Gleichung, welche den gesuchten Grenzwerth darstellt, d. i. die wahre specifische Wärme bei t^0:

$$c_t = A + 2Bt.$$

Diese Zahl drückt also das Verhältniss aus, welches zwischen einer unendlich kleinen Wärmezufuhr und der zugehörigen Temperatursteigerung bei t^0 stattfindet. Da übrigens dieses Verhältniss mit der Temperatur sich nur langsam ändert, so kann man mit einer für die Praxis vollkommen genügenden Genauigkeit auch sagen: Die wahre specifische Wärme bei t^0 ist die Wärmemenge, welche die Temperatur von t^0 auf $t + 1^0$ steigert.

Die Zahlenwerthe der mittleren und der wahren specifischen Wärme hängen nun von den gewählten Einheiten ab. Wollte man die mittlere specifische Wärme der Körper zwischen t und t' nach der mittleren specifischen Wärme des Wassers zwischen denselben Temperaturen messen, so wie man etwa die Dichte der Dämpfe mit der Dichte der Luft bei derselben Temperatur vergleicht, so hätte dies das Unbequeme, dass man die mittleren specifischen Wärmen eines Körpers für verschiedene Temperaturintervalle nicht auf eine constante Einheit beziehen könnte, da eben die mittlere specifische Wärme des Wassers für verschiedene Temperaturintervalle sich ein wenig ändert. Es ist deshalb am zweckmässigsten, die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0^0 und 100^0 = Eins zu setzen und ebenso, wie oben geschehen, als Wärmeeinheit die mittlere Calorie zu wählen, d. h. den 100. Theil der Wärme, welche die Masseneinheit des Wassers von 0^0 auf 100^0 bringt.

Wir haben ferner bereits bemerkt, dass die specifische Wärme abhängt von dem Drucke, unter dem der Körper während der Erwärmung steht. Dieser Druck kann nicht allein von verschiedener Höhe sein, sondern sich auch während der Erwärmung in der verschiedensten Weise verändern.

Eine nähere Untersuchung hat gezeigt, dass in der That hierdurch der Wärmebedarf beeinflusst werde und dass es demnach auch unendlich viele specifische Wärmen gebe, da eben auch unendlich viele verschiedene Möglichkeiten bezüglich der Höhe des Druckes und des Verlaufes desselben vorhanden sind. Die specifische Wärme ist daher,

ohne Angabe der Umstände, unter welchen die Erwärmung erfolgt, etwas ganz Unbestimmtes; sie wird aber bestimmt, wenn man z. B. festsetzt, dass der Körper fortwährend unter dem Drucke einer Atmosphäre bleibe. Bei den festen und tropfbar flüssigen Körpern wird dies nun stillschweigend vorausgesetzt, diese Voraussetzung erstreckt sich also auch auf das Wasser bei der Definition der Wärmeeinheit; übrigens haben bei diesen Körpern die Druckänderungen nur wenig Einfluss auf die specifische Wärme. Dagegen muss bei den Gasen genau angegeben werden, unter welchen Umständen die Erwärmung erfolgte und es werden dabei insbesondere die specifische Wärme bei constantem (atmosphärischem) Drucke und jene bei constantem Volum unterschieden und mit den Buchstaben c_p und c_v bezeichnet.

Bei den Gasen kann es auch vortheilhaft sein, die Wärmecapacität statt auf die Einheit der Masse auf die Volumeinheit zu beziehen (relative Wärme).

Methoden zur Bestimmung der specifischen Wärme fester und flüssiger Körper; Eiscalorimeter von Lavoisier und Laplace. 69 Die Methoden zur Bestimmung der specifischen Wärme, zunächst der festen und flüssigen Körper, lassen sich in folgende Gruppen bringen:

I. Methoden, beruhend auf der Aenderung des Aggregatzustandes eines Körpers: Eiscalorimeter, Dampfcalorimeter.

II. Methoden, beruhend auf dem Ausgleiche der Temperaturen mit einander leitend verbundener Körper (sogenannte Mischmethoden): Wassercalorimeter, Quecksilbercalorimeter.

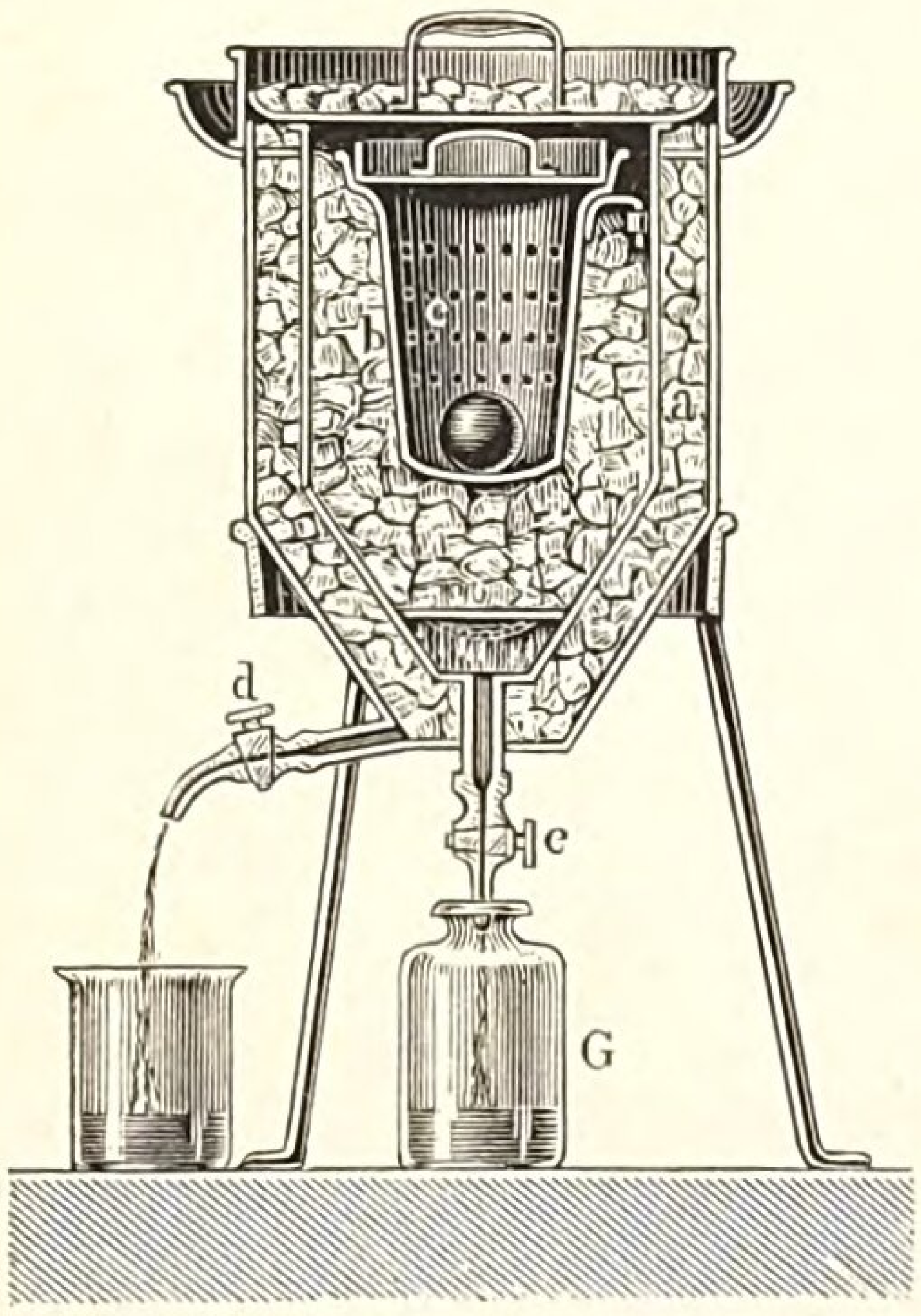
III. Methoden, beruhend auf der Zufuhr von Wärme mittelst des galvanischen Stromes (elektrische Methoden).

IV. Methoden, beruhend auf dem Verluste an Wärme durch Abkühlung (Erkaltungsmethoden).

Zur Gruppe I. gehören zunächst alle Schmelzmethoden. Wenn wir von dem oben §. 68 beschriebenen Versuche von Tyndall absehen, so wurde dabei stets das Eis als der schmelzende Körper benutzt. Der älteste hierher gehörige Apparat ist das Eiscalorimeter von Lavoisier und Laplace (Fig. 177, a. f. S.). Dasselbe besteht aus zwei Gefässen von verzinntem Eisenblech, von denen das grössere das kleinere einhüllt. Das innerste, meist nur aus einem Drahtkorbe mit Deckel gebildete Gefäss *c* nimmt den zu untersuchenden Körper im erhitzten Zustande auf. Der Zwischenraum *b* ist ringsum und auch oberhalb mit groben Eisstücken gefüllt; das hiervon abschmelzende Wasser sammelt sich durch den Hahn *e* in dem untergesetzten Gefässe. Der äussere Zwischenraum *a* enthält ebenfalls Eis, welches auch den Deckel bedeckt, so dass also das innere Eis ganz vom äusseren umhüllt ist. Das Schmelzwasser dieses Eises wird abgesondert durch *d* abgeführt. Durch diese Einrichtung wird erreicht, dass keine

Wärme von aussen zur inneren Eismasse vordringen kann, da sie zum Schmelzen des äusseren Eises verwendet wird. Das bei *e* ausfliessende Wasser wird also nur durch jene Wärme geschmolzen, welche der erhitzte Körper abgiebt, während er auf 0° erkaltet.

Fig. 177.



Bei einem ersten Versuche sei in den Raum *c* ein Kesselchen aus dünnem Messingblech mit 1 kg siedenden Wassers gebracht worden. Die Siedetemperatur *t* habe 100° betragen. Das Gewicht des ausgeflossenen Wassers gleich dem des geschmolzenen Eises *p* sei = 1273 g gefunden worden.

Diese Quantität wurde von der Wärme des Wassers und von der Wärme des Kesselchens geschmolzen. Wir machen daher noch einen zweiten Versuch mit dem auf 100° erhitzten leeren Kesselchen allein. Das diesmal ausgeflossene Wasser betrage 23 g. Mithin wurden durch das heisse Wasser allein geschmolzen 1273 — 23 = 1250 g. Da nun 1000 g Wasser von 100° beim Abkühlen auf 0°, wenn wir seine specifische Wärme = 1 annehmen, 1000 × 100 = 100000 kleine Calorien abgiebt, so kommt auf 1 g geschmolzenen Eises $\frac{100000}{1250}$ = 80 Calorien.

Jetzt geben wir in einem dritten Versuche eine 2 kg schwere, auf 100° erhitzte eiserne Kugel in das innere Gefäss. Das ausgeflossene Wasser wiegt diesmal 275 g.

Um 275 g Eis zu schmelzen, waren erforderlich 275 × 80 Calorien. Ist die unbekannte zu bestimmende specifische Wärme des Eisens = x, so ist die von der 2 kg schweren, auf 100° erhitzten Eisenkugel abgegebene Wärmemenge gegeben durch den Ausdruck 2000 × 100 × x Calorien. Diese Wärmemenge ist aber gleich 275 × 80 Calorien. Mithin ist die specifische Wärme des Eisens:

$$x = \frac{275 \times 80}{2000 \times 100} = 0{,}11.$$

Ist allgemein λ die Schmelzwärme des Eises, p die geschmolzene Eismasse, P die Masse der angewandten Substanz, t ihre Temperatur über 0°, so ist ihre specifische Wärme c gegeben durch:

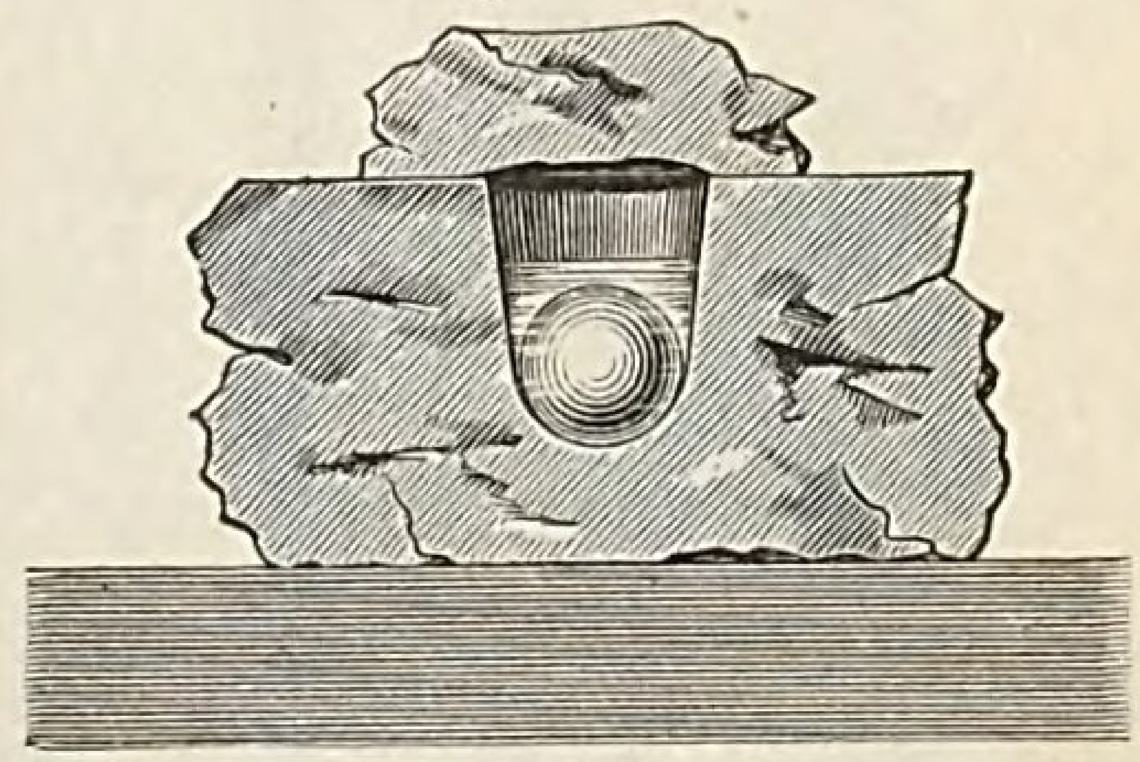
$$c = \frac{p \cdot \lambda}{P \cdot t}.$$

Die so gefundene Zahl c ist die mittlere specifische Wärme zwischen 0 und t.

Es ist klar, dass das geschmolzene Wasser zum Theil an den Eisstücken hängen bleibt und wenn man auch annehmen darf, dass dieser Fehler dadurch einigermaassen compensirt werde, dass vor dem Versuche ebenfalls die Eisstücke mit Wasser benetzt sind, so ist doch begreiflich, dass das Verfahren von Laplace und Lavoisier keiner grossen Genauigkeit fähig ist.

Mindestens ebenso genau, und was den Apparat betrifft, von auffallender Einfachheit, ist das nachfolgende von Black herrührende Verfahren. Ein Block aus möglichst klarem Eise, Fig. 178, wird oben mit einer ebenen Fläche und einer geeigneten Vertiefung versehen, die eben gross genug ist, den erhitzten Körper, z. B. eine Kupferkugel von 100 g Gewicht, aufzunehmen. Man erreicht dies am besten durch Ausschmelzen mittelst einer kleineren erwärmten Kugel. Ein zweiter Eisblock dient als vollkommen schliessender Deckel.

Fig. 178.



Man wischt nun das Innere der Eishöhlung rasch mittelst eines angefeuchteten Schwammes aus, setzt die auf 100° erhitzte, an einem Faden angehängte Kupferkugel ein und bedeckt rasch mit dem Eisdeckel. Nach wenigen Minuten ist die Abkühlung und das Schmelzen beendet, man öffnet, nimmt die Kugel heraus und wiegt das gesammelte Schmelzwasser. Zu letzterem Zwecke bedient sich der Verfasser der folgenden Vorrichtung. Ein Stück angefeuchteten und wieder ausgedrückten Schwammes ist an das eine Ende eines Stieles befestigt, dessen anderes Ende durch den Kork eines weithalsigen Fläschchens gesteckt ist. Man wiegt das Ganze vor dem Versuche, tupft dann mittelst des Schwammes das Schmelzwasser auf, steckt ihn in das Fläschchen zurück und wiegt wieder. Die Gewichtsdifferenz giebt das Gewicht des Schmelzwassers.

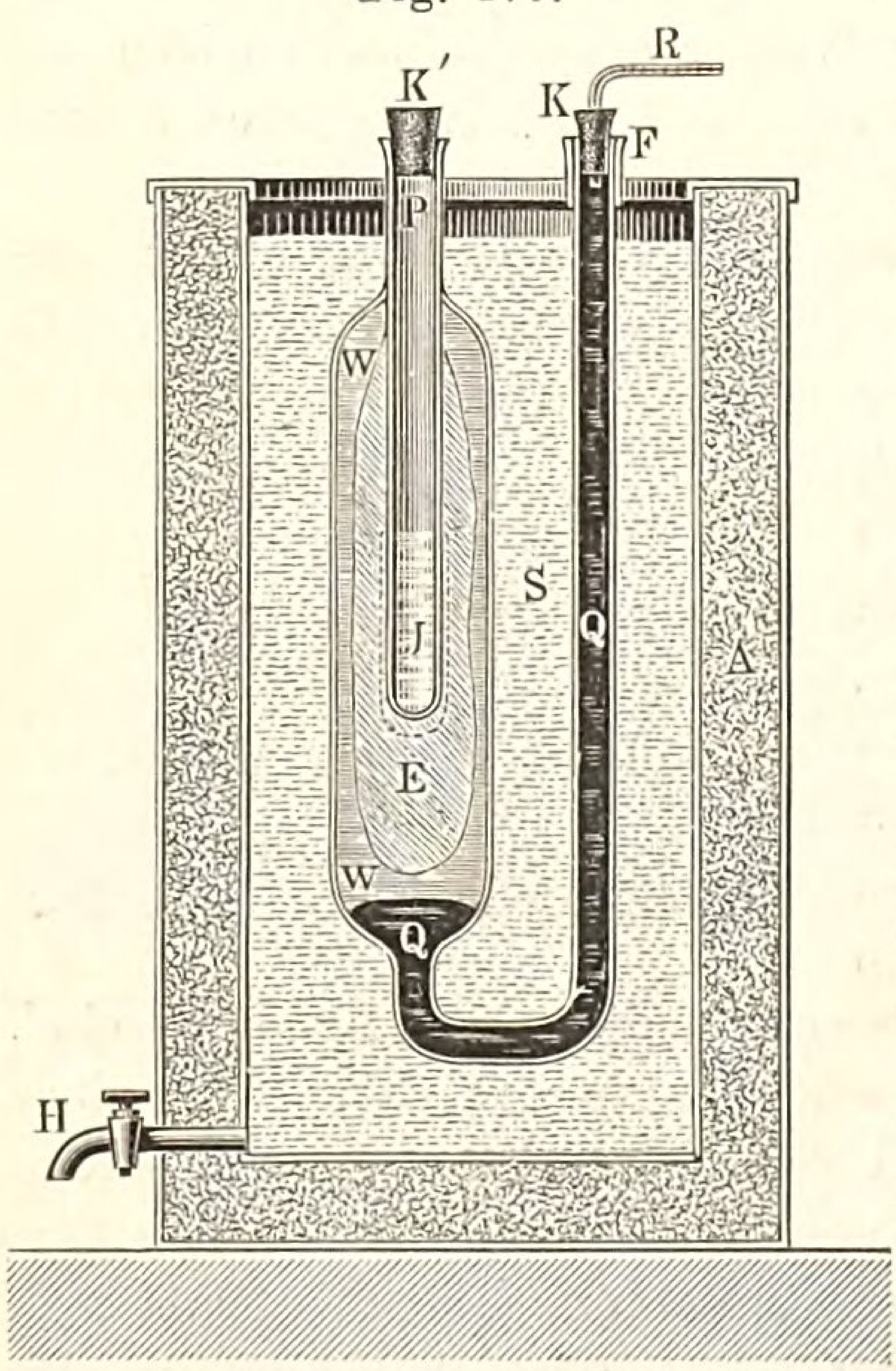
Dieser Versuch giebt, falls klares, von Luftblasen freies Eis zur Verfügung steht, bei richtiger Ausführung recht befriedigende Resultate.

Das Eiscalorimeter von Bunsen. Bei Weitem die vorzüglichste der auf dem Schmelzen des Eises beruhenden Methoden ist die 70
von Bunsen [1]) zur Ausführung gebrachte. Dieselbe beruht auf einem ursprünglich von J. Herschel angedeuteten, aber in Vergessenheit gerathenen Vorschlage, die Menge des geschmolzenen Eises aus der Volumverminderung desselben beim Schmelzen zu ermitteln.

[1]) Pogg. Ann. **141**.

Bunsen's Eiscalorimeter ist in Fig. 179 im Verticaldurchschnitt in ungefähr $^1/_5$ der natürlichen Grösse abgebildet. Das gläserne Proberohr P ist an das weitere Glasgefäss WW so angeschmolzen, dass es nur mit dem oberen Theile herausragt. Das erwähnte Glasgefäss WW umhüllt den übrigen Theil des Proberohres und mündet nach unten in die umgebogene, nach aufwärts steigende Röhre Q, welche bei F in eine Stahlfassung gekittet ist. Mittelst des Korkes K ist die Röhre Q mit der Capillarröhre R in Communication. Letztere erstreckt sich ungefähr 1 m lang in horizontaler Richtung und trägt eine Volumscala. Der untere Theil des Proberohres P ist mit Wasser J gefüllt und von aussen durch den Eismantel E eingehüllt, der unmittelbar an das Wasser WW angrenzt, das den übrigen Raum ausfüllt. Nach unten grenzt dieses Wasser an das Quecksilber Q, welches die umgebogene Röhre bis zum Kork K erfüllt und von dort noch in die Capillarröhre hineinragt.

Fig. 179.



Dieser ganze Theil wird durch einen (in der Figur weggelassenen) Halter mitten in der Schneemasse S festgehalten. Der Zwischenraum A enthält Sägespäne oder andere schlechte Wärmeleiter. Der Hahn H dient zum Ablaufenlassen des Wassers aus dem Schnee.

Um den Apparat in den eben beschriebenen Zustand zu bringen, wird zunächst der Raum WW bei umgekehrter Lage des Glasapparates mit destillirtem Wasser gefüllt und dasselbe ausgekocht, während das Ende der Röhre Q in ausgekochtes Wasser taucht. Hierdurch wird alle Luft ausgetrieben und der Apparat vollständig mit Wasser gefüllt. Nun wird derselbe aufgerichtet, bei F die Stahlfassung aufgekittet, dann so viel reines Quecksilber eingegossen, dass es in beiden Schenkeln so hoch reicht, wie in der Zeichnung im weiteren Schenkel. Aus Q wird dann das übrige Wasser entfernt, die Röhre getrocknet und dann erst mit Quecksilber angefüllt. Hierauf kühlt man vorläufig das Ganze auf 0° ab und bringt sodann das um das Rohr P herum angrenzende Wasser dadurch zum Gefrieren, dass man den Raum J durch einen ab- und zufliessenden Strom tief erkalteten Weingeistes unter 0° abkühlt. Statt der von Bunsen hierzu erdachten Vorrichtung bediente sich der Verfasser mit bestem Erfolge eines einfacheren Mittels, indem er in den Raum J, der etwas Wein-

geist enthält, eine engere Glaseprouvette voll Kältemischung aus Schnee und Chlorcalcium einsenkte.

Wenn man dieselbe ein paar mal wechselt, so erhält man bald eine schöne, ganz klare Eishülle E, welche den Raum J birnförmig umgiebt. Man hält mit der Eiserzeugung inne, sobald sich dieselbe der Aussenwand genähert hat, so dass also noch eine Wasserschicht im Raum W übrig bleibt. Hierauf wird der Apparat in den Schnee gestellt und dort befestigt. Dieser Schnee muss vollkommen rein und namentlich frei von allen Substanzen sein, die seinen Schmelzpunkt erniedrigen könnten. Endlich wird der Kork K mit der Capillarröhre fest eingesetzt, mit der Vorsicht, dass keine Luft unterhalb desselben zurückbleibe. Füllt man nun noch in den Raum J etwas Wasser, so kühlt sich dieses auf 0^0 ab und es bildet sich dafür rings um das Proberohr zwischen demselben und dem Eise eine dünne Wasserschicht. Sobald nun Alles die Temperatur 0^0 angenommen und das Quecksilber am Ende der Capillarröhre einen constanten Stand erreicht hat, ist der Apparat zum Versuche fertig.

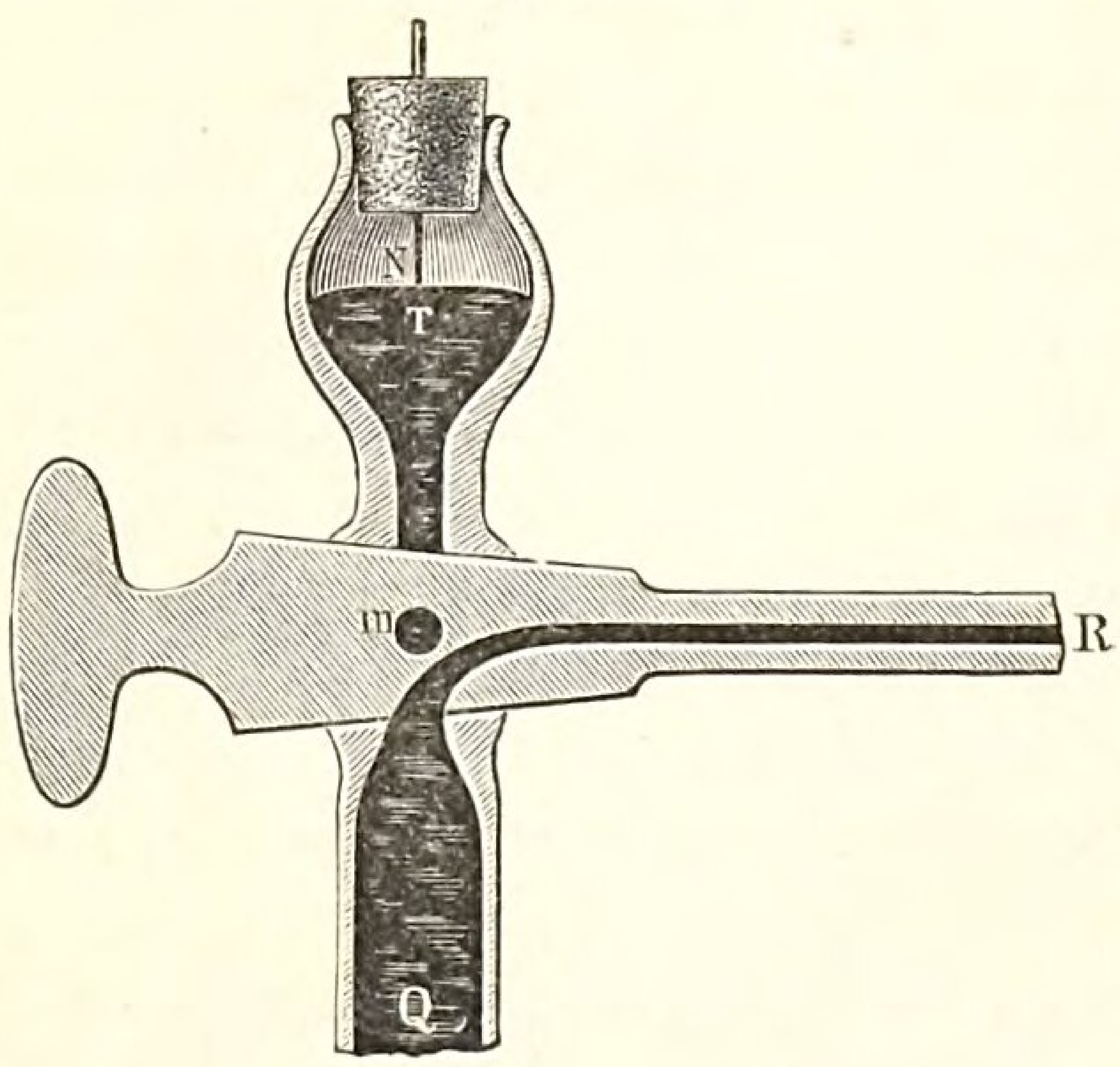
Man sieht nun leicht ein, in welch einfacher Weise dieser Apparat Wärmemengen mit grosser Genauigkeit zu messen gestattet. Wird irgend ein Wärmequantum in Form eines über 0^0 erwärmten Körpers in den Raum bei J eingeführt, so geht dasselbe zunächst in das Wasser über. Das so etwas über 0^0 erwärmte Wasser bleibt als das schwerere am Boden der Röhre und giebt sofort diese Wärme an das Eis E ab, welches schmilzt und dadurch sein Volum verkleinert. In Folge dessen muss die unter dem äusseren Luftdrucke stehende Quecksilberkuppe in der Capillarröhre zurückweichen, und zwar so lange, bis jeder Temperaturüberschuss über 0^0 im Raume J verschwunden und die übergetretene Wärme zum Schmelzen von Eis verbraucht ist. Mit der Umgebung nach aussen ist kein Wärmeaustausch möglich, weil der einschliessende Schnee selbst die Temperatur 0^0 besitzt. Die von der Quecksilberkuppe in der Capillarröhre zurückgelegte Anzahl Scalentheile ist daher direct proportional der Wärmemenge, welche in den Apparat eingeführt wurde.

Da bei Zuführung von Wärme die Quecksilberkuppe in der Capillarröhre R zurückgeht, so muss sie am Anfang jedes Versuches wiederum an das äussere Ende eingestellt werden. Dies geschieht nach Bunsen durch weiteres Hineindrücken des Korkes K, Fig. 179. Da dies immer etwas gefährlich und die Anwendung des Korkes überhaupt nicht ganz sicher ist, so hat der Verfasser mit Erfolg diesem Theile des Apparates die in Fig. 180 (a. f. S.) in halber natürlicher Grösse abgebildete Einrichtung gegeben. Die Capillarröhre bildet die Fortsetzung eines gläsernen Hahnes mit zwei Bohrungen. Je nach der Stellung des Hahnes ist die Capillarröhre mit dem Quecksilber in Q oder mit jenem im Trichter T in Verbindung.

Die Bohrung m endlich setzt Q mit T in Verbindung, welche man

herstellt, wenn das Instrument eben nicht benutzt wird. Die Spitze der durch den Kork gesteckten Stahlnadel *N* dient dann als Marke, an welcher man leicht erkennt, wie weit der Eismantel im Inneren bereits verbraucht ist. Man kann denselben durch Einführung von Kältemischungen so lange wieder vergrössern, bis das Quecksilber *T* wieder an die Nadelspitze reicht. Der Hahn sammt Capillarröhre kann jederzeit leicht herausgezogen werden, was manche Bequemlichkeiten bietet. Dieser Apparat hat sich vollkommen bewährt.

Fig. 180.

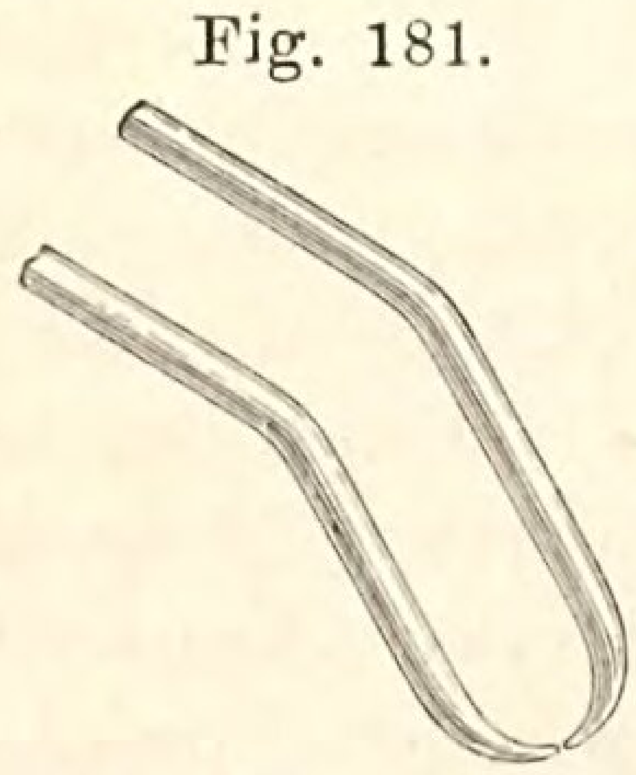


C. v. Than[1]) hat die Capillarröhre und das Glasgefäss aus einem Stücke hergestellt, so dass weder Kork noch Hahn nöthig war. A. Schuller und V. Wartha[2]) dagegen haben die getheilte Röhre ganz entfernt und statt dessen das eingesaugte Quecksilber durch Wägung bestimmt. Sie liessen zu diesem Zwecke das verkürzte, nach abwärts gebogene und mit einer sehr feinen Oeffnung versehene Rohr *R* in ein kleines Tiegelchen mit Quecksilber tauchen, dessen Gewicht vor und nach dem Versuche bestimmt wurde. Die Saugöffnung hatte die beistehend gezeichnete Form, Fig. 181.

Dieses Verfahren vermeidet die Capillaritätsstörungen und die Kaliberfehler der Scalenröhren und gestattet die Messung sehr viel grösserer Wärmemengen, hat aber den Nachtheil, dass man die Bewegungen des Quecksilbers nicht sieht und daher nicht weiss, ob dasselbe still steht.

Eine andere Vervollkommnung bezieht sich auf den Abschluss äusserer Einwirkungen. Da es nämlich nicht immer möglich ist, ganz reinen Schnee zu bekommen und im Sommer jedenfalls mit Eis gearbeitet werden muss, welches selten so rein ist, dass es genau bei derselben Temperatur schmilzt, wie der Eismantel im Inneren des Apparates, so haben A. Schuller und V. Wartha den Glasapparat zunächst in ein Gefäss mit destillirtem Wasser eingeschlossen und dieses erst vom Eis umgeben, eine Einrichtung, welche der Verfasser ebenfalls als zweckentsprechend erprobt hat. Aber auch dann ist ein ganz constanter Zustand des Apparates nicht

Fig. 181.



1) Ber. d. d. chem. Ges. 10, 947.

2) Ebend. 8, 1015.

erreicht, und zwar einmal wegen nicht vollkommener Wärmeisolirung nach oben, dann aber insbesondere, weil das innere und das äussere Eis nicht unter dem gleichen Drucke stehen und deshalb (nach §. 39) seine Schmelztemperatur nicht ganz genau dieselbe ist. Man kann, wie die eben genannten Autoren und später C. v. Than nachgewiesen, durch mässige Aenderungen des äusseren Druckes das innere Eis zum Schmelzen oder zum Wiedererstarren bringen oder endlich seine Menge constant erhalten. Es dürfte dies wohl die empfindlichste Methode zum Nachweis des Einflusses des Druckes auf die Schmelztemperatur sein.

Ist nun der Apparat in der besprochenen Weise zusammengestellt, so ist die nächste Aufgabe die Ausmittelung des Reductionsfactors R, d. i. jener constanten Zahl, mit welcher man die Verschiebung der Quecksilberkuppe in der Capillarröhre (oder die eingesaugte Quecksilbermenge) multipliciren muss, um die Wärmemenge zu erhalten, welche jene Verschiebung hervorgebracht hat. Dieser Reductionsfactor R kann aus den Dimensionen der Capillarröhre berechnet oder direct durch einen Versuch ermittelt werden.

Nach Bunsen ist das Volum eines Gramms Eis von $0^0 = 1{,}09082$ ccm, während das des Wassers von $0^0 = 1{,}00012$ ccm ist. 1 g Eis vermindert also beim Schmelzen sein Volum um $1{,}09092 - 1{,}00012 = 0{,}09070$ ccm. Die Schmelzwärme des Eises beträgt nach Bunsen 80,025. Mithin entspricht einer zugeführten Wärmemenge = 80,025 eine Volumverminderung von 0,0907 ccm, also einer zugeführten (kleinen) Calorie eine Volumverminderung von $\frac{0{,}0907}{80{,}025} = 0{,}00113339$ ccm. Ist nun das Volum eines Scalentheiles des Capillarrohres $= v$ und bezeichnen wir mit n die Anzahl Scalentheile, um welche die Quecksilberkuppe zurückgeht, wenn eine Calorie eingeführt wird, so ist offenbar:

$$nv = 0{,}00113339,$$

woraus sich der Reductionsfactor

$$R = \frac{1}{n} = 882{,}304\, v$$

ergiebt.

v wird bestimmt, indem man das Gewicht p eines Quecksilberfadens in Grammen ermittelt, welcher bei t^0 z Scalentheile erfüllt. Es ist dann

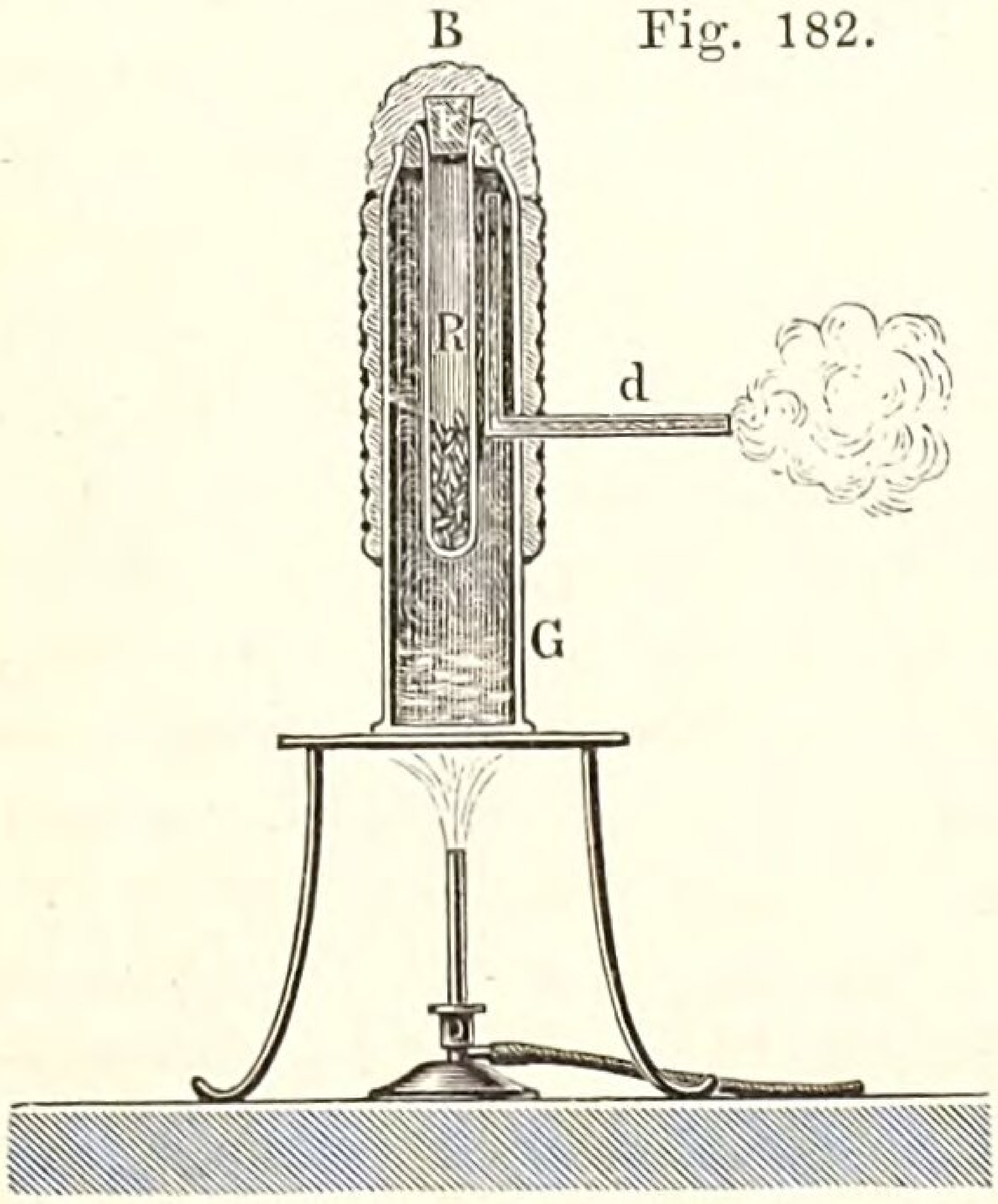
$$v = \frac{p\,(1 + 0{,}00018\,t)}{13{,}596\, z} \text{ ccm.}$$

Bei Bunsen's Apparat war $v = 0{,}00007733$, also $R = 0{,}06823$.

Sicherer und schneller bestimmt man den Reductionsfactor R durch einen directen Versuch, indem man eine bekannte Quantität Wärme in die Eprouvette einführt und die zugehörige Verschiebung beobachtet.

Ersteres geschieht durch Einwerfen eines gewogenen Körpers von bekannter specifischer Wärme, welcher auf eine genau bestimmbare höhere Temperatur, z. B. den Siedepunkt des Wassers, erhitzt wird. Zu letzterem Zwecke dient ein Dampferhitzungsapparat, welcher noch bei vielen anderen calorimetrischen Arbeiten gute Dienste leistet und dessen Construction aus Fig. 182 ersichtlich ist. In das cylindrische, oben sich verengende Blechgefäss *G* ist mittelst durchbohrten Korkes *k* eine gläserne Proberöhre *R* eingesetzt. Der untere Theil des Blechgefässes ist mit Wasser gefüllt, welches zum Sieden erhitzt wird und dessen Dampf vom oberen Ende durch das gebogene Rohr *d* ins Freie strömt. Mit Ausnahme des untersten Theiles ist das Blechgefäss seitlich mit Asbest umwickelt. Die Proberöhre nimmt den zu erhitzenden Körper auf und wird durch den Kork *k'* lose verschlossen. Zum besseren Schutze gegen Abkühlung wird noch eine Baumwollenkappe *B* darauf gestülpt. In diesem Apparate nimmt der eingehüllte Körper, wie man sich überzeugen kann, binnen 20 bis 25 Minuten die Temperatur des siedenden Wassers an. Hebt man dann rasch die Blechbüchse vom Feuer, entfernt Baumwollkappe und Kork und kippt die Büchse über der Mündung des Calorimeters um, so fällt der erhitzte Körper ohne merklichen Wärmeverlust in das letztere hinein. Bunsen hat diesen von Régnault herstammenden Erhitzungsapparat in der Weise abgeändert, dass er den Dampf in einem grösseren Kessel erzeugte und durch einen Schlauch von unten zuführte. Man kann dann das Erhitzen beliebig lange fortsetzen. Der beschriebene Apparat, dessen Wasserfüllung auch bis über $^1/_2$ Stunde ausreicht, ist jedoch beweglicher und genügt allen Anforderungen. Da es manchmal vorkommt, dass beim Umkippen des Apparates heisses Wasser aus der Mündung von *d* geschleudert wird, so empfiehlt es sich, unmittelbar vorher einen Schlauch anzusetzen, der dasselbe aufnimmt und abseits führt. Es kann unter Umständen vortheilhafter sein, auch die Proberöhre aus Blech herzustellen und mit der Büchse zu verlöthen oder mittelst Schraubengewinde einzusetzen; da aber manchmal etwas von der erhitzten Substanz hängen bleibt, so ist es im Allgemeinen vorzuziehen, wenn die Proberöhre durchsichtig ist und nach dem Herausziehen auf die Wage gelegt werden kann, um durch zwei Wägungen das Gewicht der überführten Substanzmenge sicher zu ermitteln.

Fig. 182.



Damit der in das Bunsen'sche Calorimeter hineinfallende Körper

nicht den Boden der Proberöhre durchschlage, ist in derselben bei J (Fig. 179) eine Lage Baumwolle enthalten. Dieselbe kann dann mittelst eines Drahthakens heraufgezogen werden, um die Entfernung des eingeworfenen Körpers zu erleichtern.

Als Erhitzungskörper kann eine gewogene Quantität Wasser, die in ein dünnes Glaskügelchen bekannten Gewichtes und bekannter specifischer Wärme eingeschmolzen ist, benutzt werden. Noch besser eignen sich Stückchen von isländischem Kalkspath (specif. Wärme = 0,2058).

In derselben Weise geht man vor, wenn das zurücktretende Quecksilber nicht gemessen, sondern gewogen werden soll.

Schuller und Wartha z. B. wendeten ein Glaskügelchen an, welches 0,19158 g wog und 0,72445 g (auf luftleeren Raum reducirt) Wasser enthielt. Bei der Temperatur 100^0 eingeführt, brachte dasselbe im Mittel aus fünf Versuchen 1,1780 g Quecksilber zum Einsaugen, wovon 0,0580 g auf Rechnung des Glases in Abzug kommen, so dass dem Wasser allein 0,1200 g Quecksilber entsprechen.

Legt man nun der Definition der Wärmeeinheit die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0^0 und 100^0 zu Grunde, so entsprechen derselben 0,015442 g Quecksilber.
Nach Bunsen's Messungen ergiebt sich die
Zahl 0,01541 g „

Wenn bei der Ausführung der Messungen der Stand des Quecksilbers kein ganz constanter ist, so eliminirt man leicht den daraus entspringenden Fehler in folgender Weise. Man beobachtet den Gang des Quecksilbers etwa 10 Minuten vorher und nachher, rechnet daraus die mittlere Verschiebung pro Minute und bringt dieselbe so vielmal in Abrechnung, als der Versuch selbst Minuten gedauert hat.

Beispiel: Es war die specifische Wärme des Zinks zu bestimmen. Das Metallstück wog 1,500 g, der Reductionsfactor des mit getheilter Capillarröhre versehenen Apparates sei R = 0,070. Der Barometerstand betrug 735,3 mm, mithin nach Tabelle S. 211 die Siedetemperatur 99,08; die Beobachtungen des Quecksilberstandes in der Capillarröhre waren folgende:

	Zeit		
Beginn der Beobachtungen	0′	Ablesung	15,5
	10′	„	16,0

In diesem Momente wird das erhitzte Zink eingebracht. Das Quecksilber geht anfangs schneller, dann langsamer zurück. Sobald die Zunahmen der abgelesenen Zahlen wiederum constant geworden, wurde abgelesen:

	20′	Ablesung	214,0
Ende der Beobachtungen	30′	„	214,5

Da vor und nach dem Versuche die Zunahme des Quecksilberstandes pro Minute 0,05 betrug, so nimmt man an, dass dieselben

Ursachen auch während der Mittelperiode ein Ansteigen um 0,05 pro Minute, also in 10 Minuten um 0,5 Scalentheile bewirkt haben. Der Anstieg 214,0 — 16,0 = 198,0 ist also um 0,5 zu vermindern, beträgt also corrigirt 197,5, die eingeführte Wärmemenge beträgt also 197,5 × 0,070 = 13,825 Calorien. Ist die mittlere specifische Wärme des Zinks zwischen 0^0 und $99^0 = c$, so ist die von ihm abgegebene Wärmemenge $= 1,5 \times 99,00 \times c$, welche gleich ist der obigen Wärmemenge, mithin erhalten wir:

$$c = \frac{13,825}{1,5 \times 99,06} = 0,094.$$

Die Hauptvortheile des Bunsen'schen Calorimeters sind seine grosse Empfindlichkeit, daher Ausreichen sehr kleiner Substanzmengen, dann die mit der Anfangstemperatur zusammenfallende constante Endtemperatur 0^0, welche die Ermittelung der specifischen Wärme der Apparatbestandtheile unnöthig macht, das Wegfallen aller oder doch fast aller Correctionen wegen des Einflusses der Umgebung, endlich die Leichtigkeit, mit der eine ganze Reihe von Versuchen nach einander angestellt werden können, da der Apparat sogleich wieder dazu in Bereitschaft steht. Als Nachtheil erscheint fast nur die Abhängigkeit vom Vorhandensein des Schnees oder Eises, dessen Erhaltung in geschlossener Masse rings um das Glasgefäss in wärmerer Jahreszeit einige Schwierigkeiten bietet.

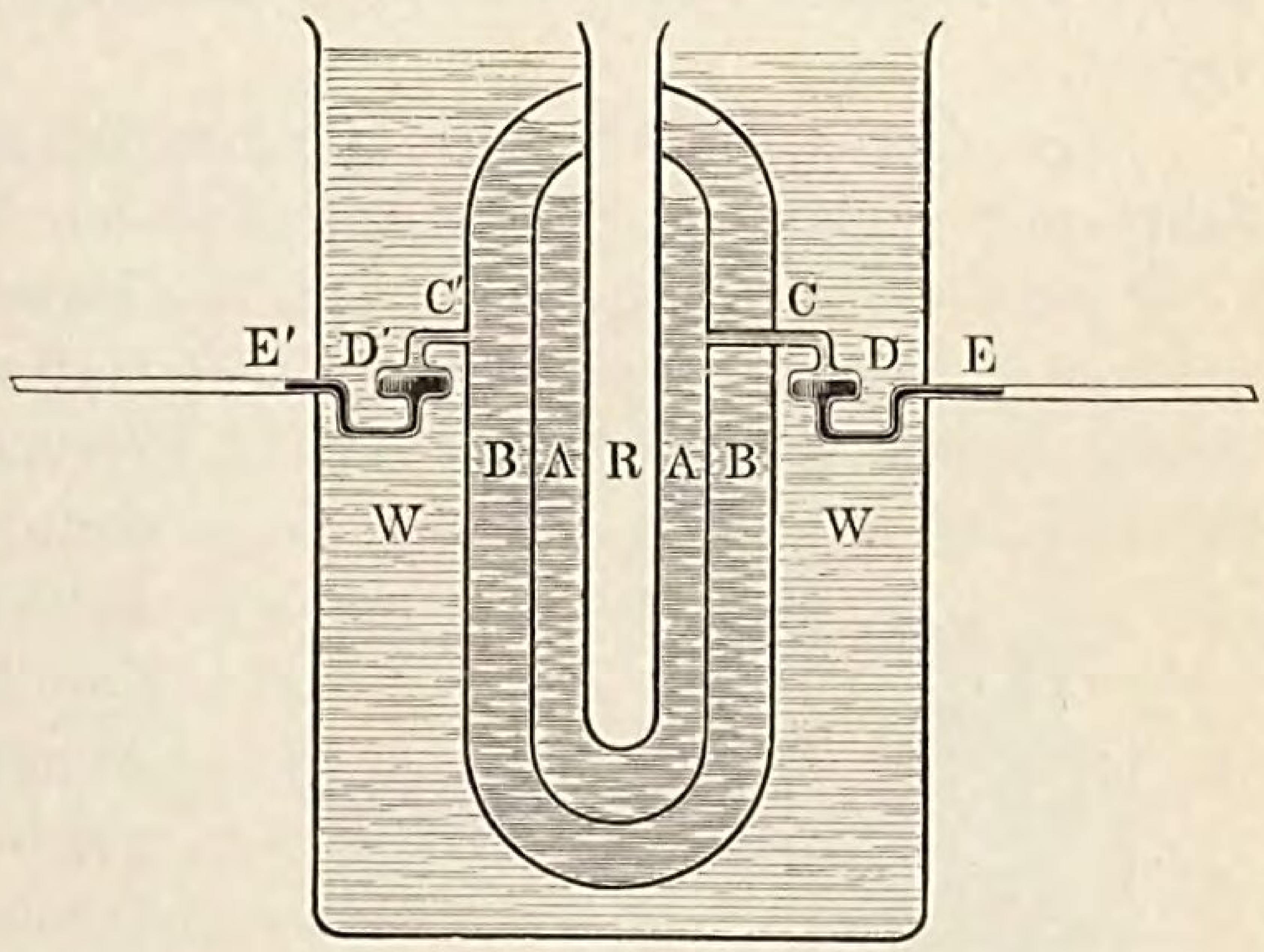
Während das Bunsen'sche Eiscalorimeter eingeführte Wärmemengen präcise anzeigt, ist dies nach den Erfahrungen des Verfassers bei eingeführten Kältemengen nicht ebenso der Fall. Das Quecksilber geht langsam vorwärts und insbesondere ist das Ende der Bewegung nicht deutlich abgegrenzt. Es kommt dies daher, dass der umschliessende Eismantel ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, der sich zuerst unter 0^0 abkühlt und erst allmälig aus der Umgebung wieder die Wärme aufnimmt, die ihn auf 0^0 bringt. Man kann aber diese Schwierigkeit umgehen, indem man die zu messende Kältemenge durch überschüssig mit eingeführte bekannte Wärmemenge compensirt. Auf diese Weise kann z. B. die specifische Wärme der Körper unter 0^0 gemessen oder der calorimetrische Effect einer Kältemischung ermittelt werden.

71 **Dampfcalorimeter von Rosenthal, Neesen, Bunsen und Joly.** Beim Bunsen'schen Eiscalorimeter wird die zugeführte Wärmemenge durch die Volumänderung beim Schmelzen gemessen. Es liegt der Gedanke nahe, dasselbe Princip auf die Volumänderung beim Verdampfen einer Flüssigkeit anzuwenden. Da diese Volumänderung viel grösser ist, so ist eine noch grössere Empfindlichkeit der Methode zu erwarten. Diese Idee wurde unseres Wissens zuerst von

Rosenthal[1]) in seinem Dampfcalorimeter ausgeführt. Nach der kurzen Beschreibung des Erfinders (eine Zeichnung liegt nicht vor) hat dasselbe ungefähr die in Fig. 183 schematisch gegebene Einrichtung.

Die Proberöhre *R* aus dünnem Kupfer ist von dem cylindrischen Gefässe *A* und dieses von dem Gefässe *B* umgeben. *A* und *B* sind mit Aethyläther (oder auch Acetaldehyd) und dessen Dampf luftleer gefüllt und communiciren mittelst Röhren *C*, *C'* mit den dosenförmigen Quecksilbergefässen *D* und *D'*, welche selbst wieder zu den getheilten Capillarröhren *E* und *E'* führen. Das Ganze ist in ein Gefäss mit Wasser *W* gestellt, dessen Temperatur mittelst eines empfindlichen Thermostaten auf der des Siedepunktes der inneren Flüssigkeit gehalten wird. Die Flüssigkeit *B* schützt das Innere vor Wärmeverlusten und Wärmeaufnahmen von aussen, ähnlich wie der umgebende Schnee des Eiscalorimeters. Ein in die Röhre *R* eingeführter, über den Siedepunkt der inneren Flüssigkeit erhitzter Körper giebt seinen Ueberschuss an Wärme bis zur Siedetemperatur an die Flüssigkeit *A* ab, welche Wärme vollständig dazu verwendet wird, einen Theil dieser Flüssigkeit in Dampf zu verwandeln. Die dadurch bewirkte Volumvermehrung wird durch die Bewegung des Quecksilbers in der Capillare *E* gemessen. Die Aichung des Instrumentes erfolgt in empirischer Weise.

Fig. 183.



Ueber Versuchsresultate mit diesem Apparate ist nichts bekannt geworden. Wir möchten fürchten, dass eintretende Siedeverzüge die Methode beeinträchtigen und es sehr schwierig ist, die Temperatur des äusseren Bades dem mit dem wechselnden Drucke veränderlichen Siedepunkte gleich zu erhalten.

Neesen[2]) hat den störenden Einfluss des wechselnden Atmosphärendruckes dadurch zu vermeiden gesucht, dass er sein Verdampfungscalorimeter aus zwei gegen einander geschalteten Theilen zusammensetzte. Die Fig. 184 (a. f. S.) giebt eine Abbildung seines Apparates.

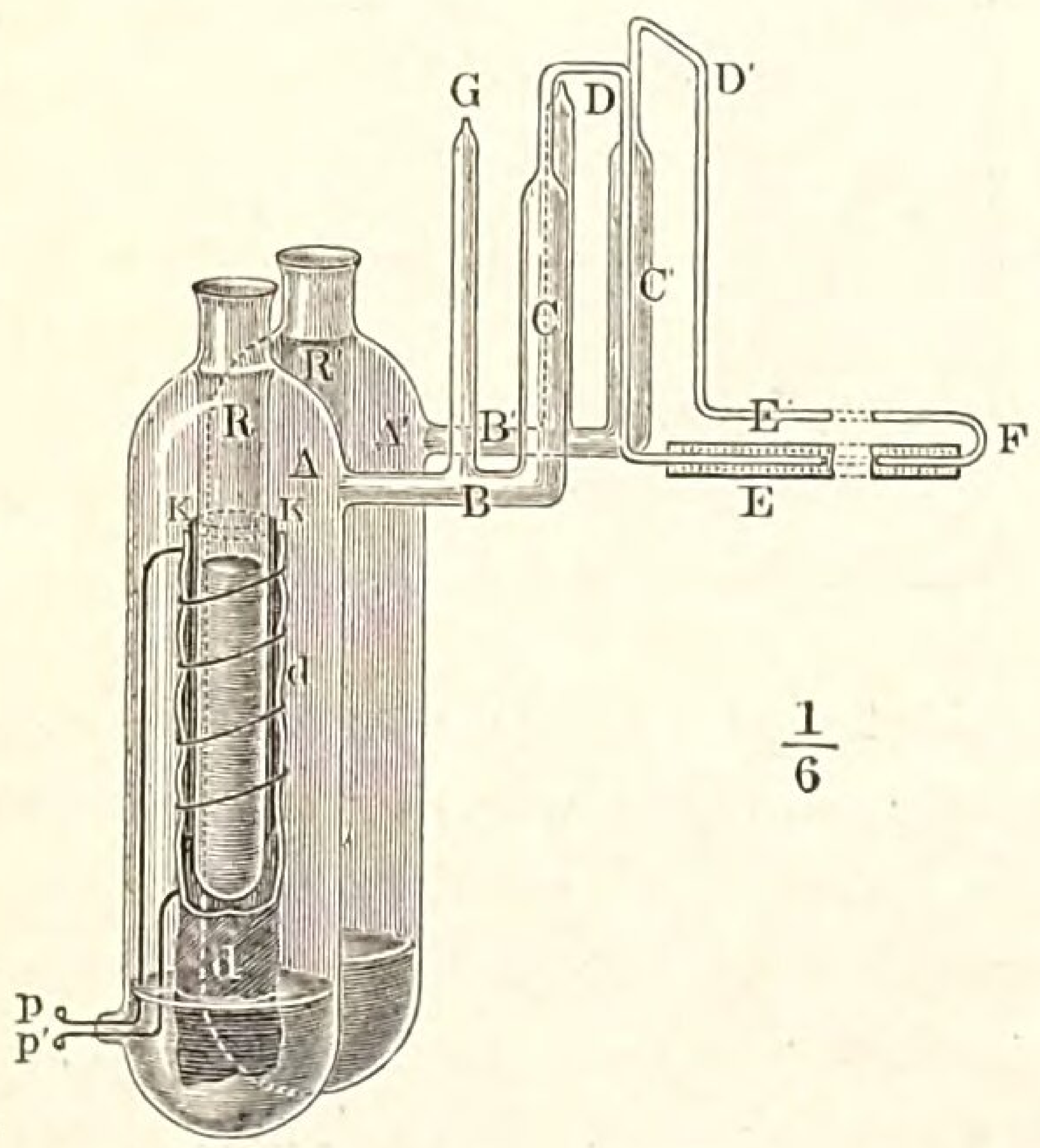
[1]) Arch. f. Anat. u. Physiol. Physiol. Theil 1878, S. 349. Hermann's Handb. d. Physiol. 4 [2], 315.

[2]) Wiedem. Ann. 39, 130, 1890.

Die beiden gleich grossen Gefässe A und A' sind durch die Röhren B, C, D einerseits, durch B', C', D' andererseits mit der Messcapillare E verbunden, welche bei F emporsteigt und bei E' horizontal zurückgebogen ist. Der ganze Apparat wird durch das obere Ende des Fortsatzes G mit Aethyläther gefüllt und nach dem Austreiben der Luft zugeschmolzen. Ein in das Messrohr E gebrachter Aethertropfen dient als Index. Die in die Gefässe A und A' eingesetzten Eprouvetten R, R' sind zunächst von einem Kupferblech $K K$ und dann von einem Lampendocht d umgeben, der unten in den Aether taucht.

Ein diesen Docht spiralig umschliessender dünner Kupferdraht führt mit seinen an Platin angelötheten Enden p und p' durch die Glaswand nach aussen und gestattet mittelst eines elektrischen Stromes Wärme zuzuführen und dadurch den Index an eine beliebige Stelle der 2 mm weiten Capillare zu bringen. Der ganze Apparat wird durch Einhüllung gegen Wärmeeinflüsse von aussen geschützt. Ein in die Eprouvette eingeführter erhitzter Körper giebt seine Wärme zunächst an das darin befindliche Wasser ab, und bringt weiterhin am Dochte ohne Siedeverzug Aether zum Verdampfen, was sofort eine Verschiebung des Index zur Folge hat. Die Aichung des Apparates erfolgt empirisch. Die mit diesem Apparate an Gold und Silber ausgeführten Bestimmungen der specifischen Wärme fielen auf ungefähr 2 Proc. genau aus, erreichten also trotz der hohen Empfindlichkeit der Methode nicht die Sicherheit und noch weniger die Bequemlichkeit des Bunsen'schen Eiscalorimeters, weshalb dieselbe auch bisher keine weiteren Anwendungen gefunden hat.

Fig. 184.



Erfolgreicher in Bezug auf die erreichbare Genauigkeit hat sich Bunsen's Dampfcalorimeter[1]) erwiesen, dessen Princip wiederum dem Eiscalorimeter von Lavoisier und Laplace analog ist, da bei demselben die Wärmemenge nicht aus einer Volumänderung, sondern aus dem Gewichte des condensirten Dampfes erschlossen wird. Bringt man nämlich einen Körper von der Masse P, der specifischen Wärme c und der Temperatur t in einen mit gesättigtem Dampf von der höheren Temperatur t' erfüllten Raum, so nimmt er eine Wärmemenge

[1]) Bunsen, Wiedem. Ann. 31, 9, 1887.

$= Pc\,(t' - t)$ auf und es schlägt sich eine durch die gleichzeitige Abkühlung des Dampfes condensirte Wassermenge W auf ihm nieder, welche proportional sein muss der vom Körper aufgenommenen Wärmemenge.

Es gilt also die Gleichung:

$$Pc\,(t' - t) = \lambda\, W,$$

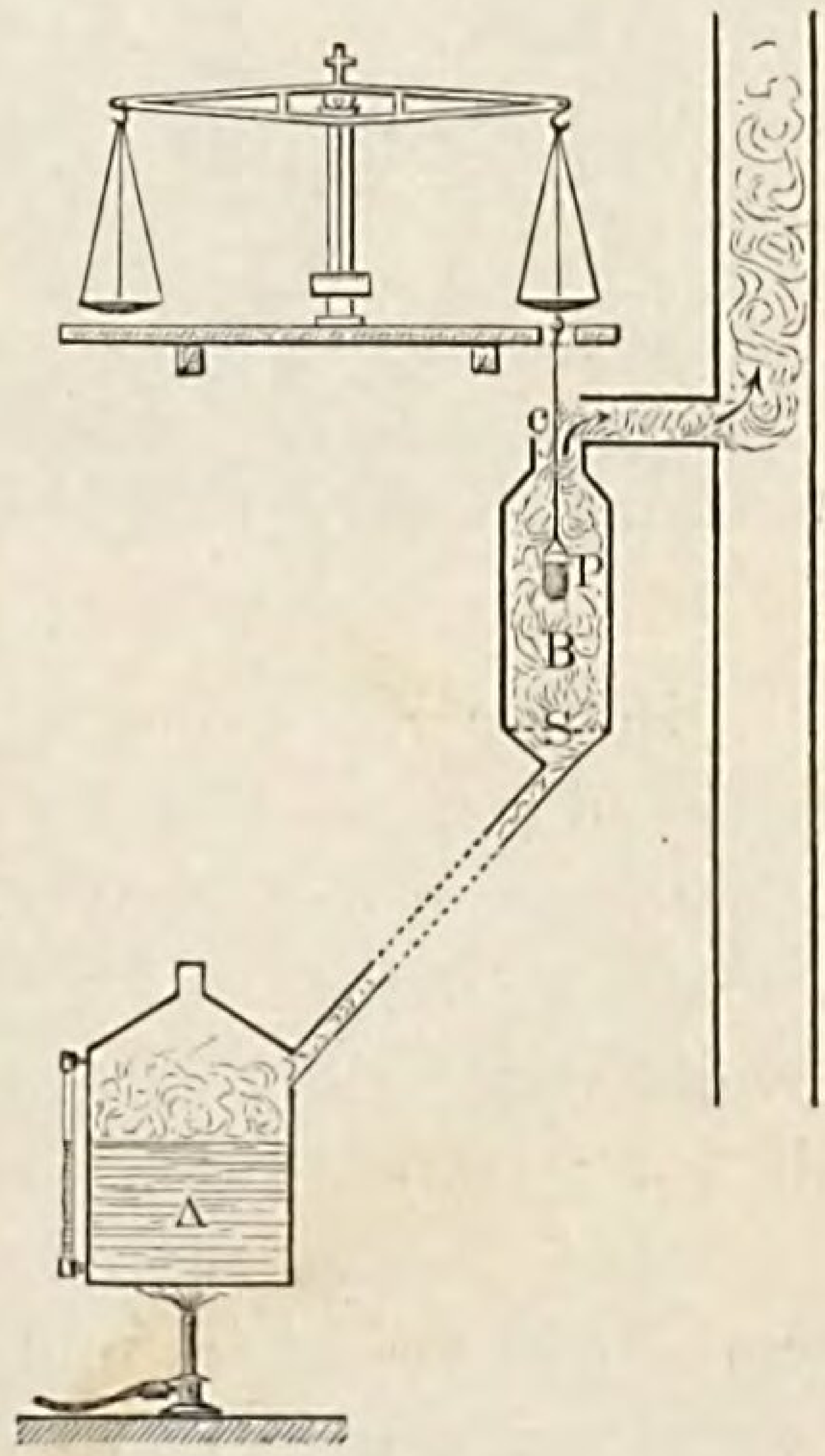
wo λ eine Constante ist, welche, wie wir hören werden, die latente Dampfwärme heisst und für Atmosphärendruck = 536,5 zu setzen ist.

Daraus ergiebt sich

$$c = \frac{\lambda\, W}{P\,(t' - t)},$$

damit das am Körper condensirte Wasser nicht abtropfe, legte Bunsen denselben in ein Körbchen aus feinem Platindraht, dessen Boden mit Platinfolie ausgekleidet war. Natürlich muss dann das vom Platin condensirte Wasser in Abzug gebracht werden; dasselbe ist aus der Masse des Platins und seiner specifischen Wärme leicht zu berechnen. Da ferner das mit dem Wasser von 100° befeuchtete Körbchen sofort durch Verdampfen an Gewicht verlieren würde, wenn man dasselbe aus dem Dampfraume entfernte, so muss das Gewicht noch während es im Dampfraume verweilt, bestimmt werden. Zu diesem Zwecke gab Bunsen dem Apparate folgende Anordnung (Fig. 185). Der aus dem Kessel A entwickelte Wasserdampf gelangt durch die schief aufsteigende Röhre in das cylindrische Dampfgefäss B und trifft nach Passirung eines Siebes S, welches Wassertröpfchen zurückhält, das Platinkörbchen mit dem Körper P und entweicht durch die Oeffnung C. Das Körbchen hängt mittelst eines sehr feinen Platindrahtes an dem Ende des Wagebalkens der darüber aufgestellten Wage. Damit aber diese durch den Dampf nicht getroffen und beeinflusst werde, wird der Dampf oberhalb C durch einen Abzug, der in einen gut saugenden Schornstein mündet, abgeführt.

Fig. 185.

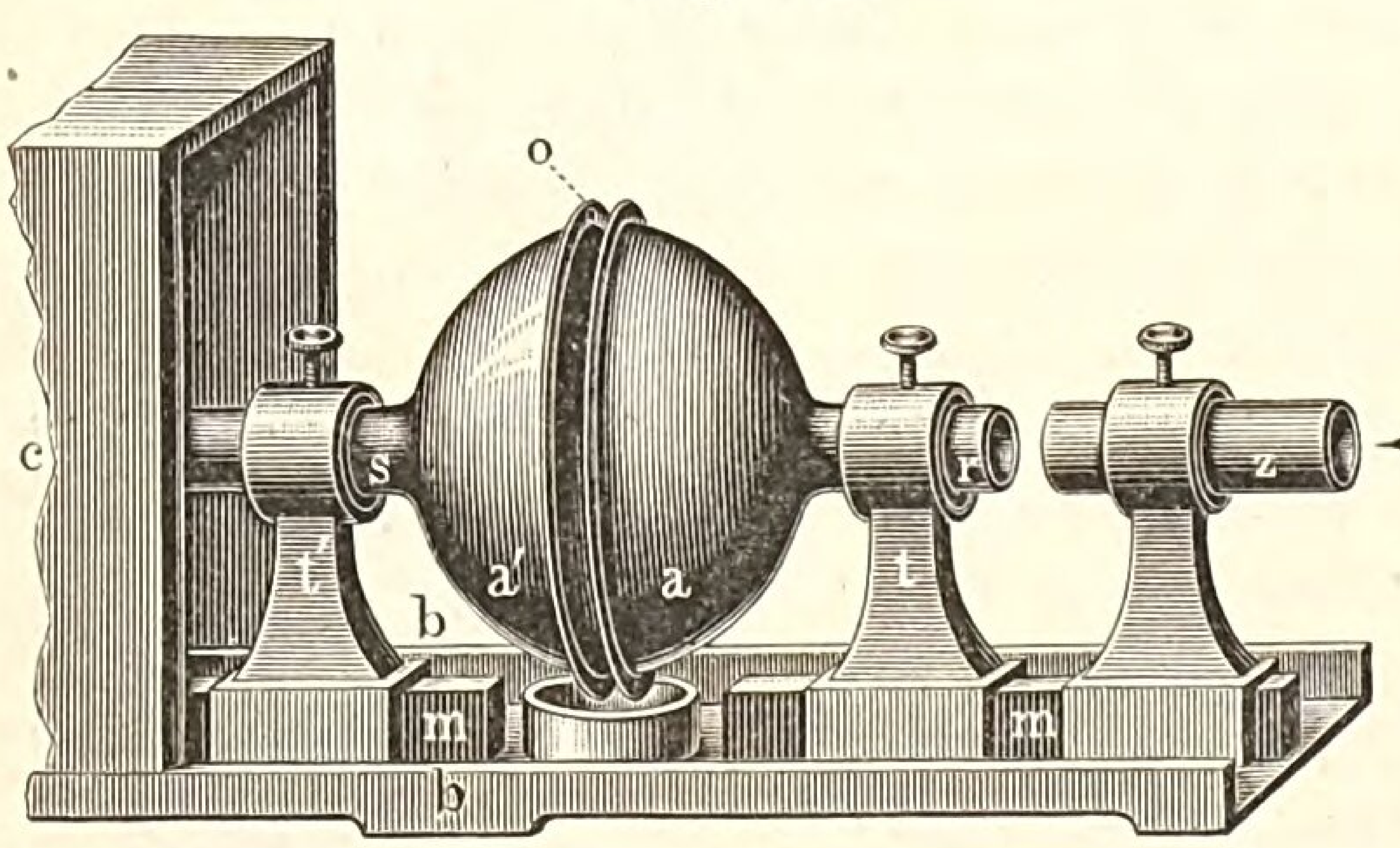


Der gegen das Körbchen gerichtete Dampfstrom bewirkt eine scheinbare Gewichtsverkleinerung desselben. Bunsen ermittelte dieselbe, indem er einen Luftstrom gleicher Stärke wirken liess, und fand, dass die anzubringende Correction im höchsten Falle 2 mg betrug. Man fertigt sich demnach eine Correctionstabelle für verschieden starken Strom und berechnet dessen Stärke aus der Abnahme des

Wasserstandes im Kessel. Eine weitere Fehlerquelle ist die Condensation kleiner Wassertröpfchen am Platindrahte oberhalb der Mündung *C*. Dieselben müssen mittelst Pinsels entfernt werden. Was sich am Draht unterhalb der Mündung *C* condensirt, gehört mit zu dem am Körbchen condensirten Wasser, da das Stück Platindraht vom Körbchen bis *C* beim Gewichte des Körbchens mit eingerechnet wird. Sollen Flüssigkeiten oder in Wasser lösliche Substanzen untersucht werden, so schliesst man sie in ein Glaskügelchen ein, dessen Capacität aus dem Glasgewichte und der specifischen Wärme des Glases (0,193) berechnet wird.

Die zu untersuchende Substanz wird also gewogen, ins Körbchen gegeben, in einem geeigneten Gefässe auf bestimmte Temperatur *t* gebracht, dann rasch eingehängt, nach 20 bis 30 Minuten im Dampfstrome gewogen, wobei gleichzeitig Temperatur der Wage und Barometerstand zu notiren sind, um die Dampftemperatur und die Correctionen wegen des Auftriebes berechnen zu können.

Fig. 186.



In der Hand des Altmeisters Bunsen gab diese Methode überraschend genaue Resultate; so erhielt er beispielsweise für die specifische Wärme des Platins, von dem 35 g zur Verwendung kamen, die Werthe 0,03234, 0,03282, 0,03265, 0,03269 und 0,03253, welche sowohl unter sich, als mit anderweitigen genau bestimmten Werthen bis auf $\pm$ 0,0024 übereinstimmen.

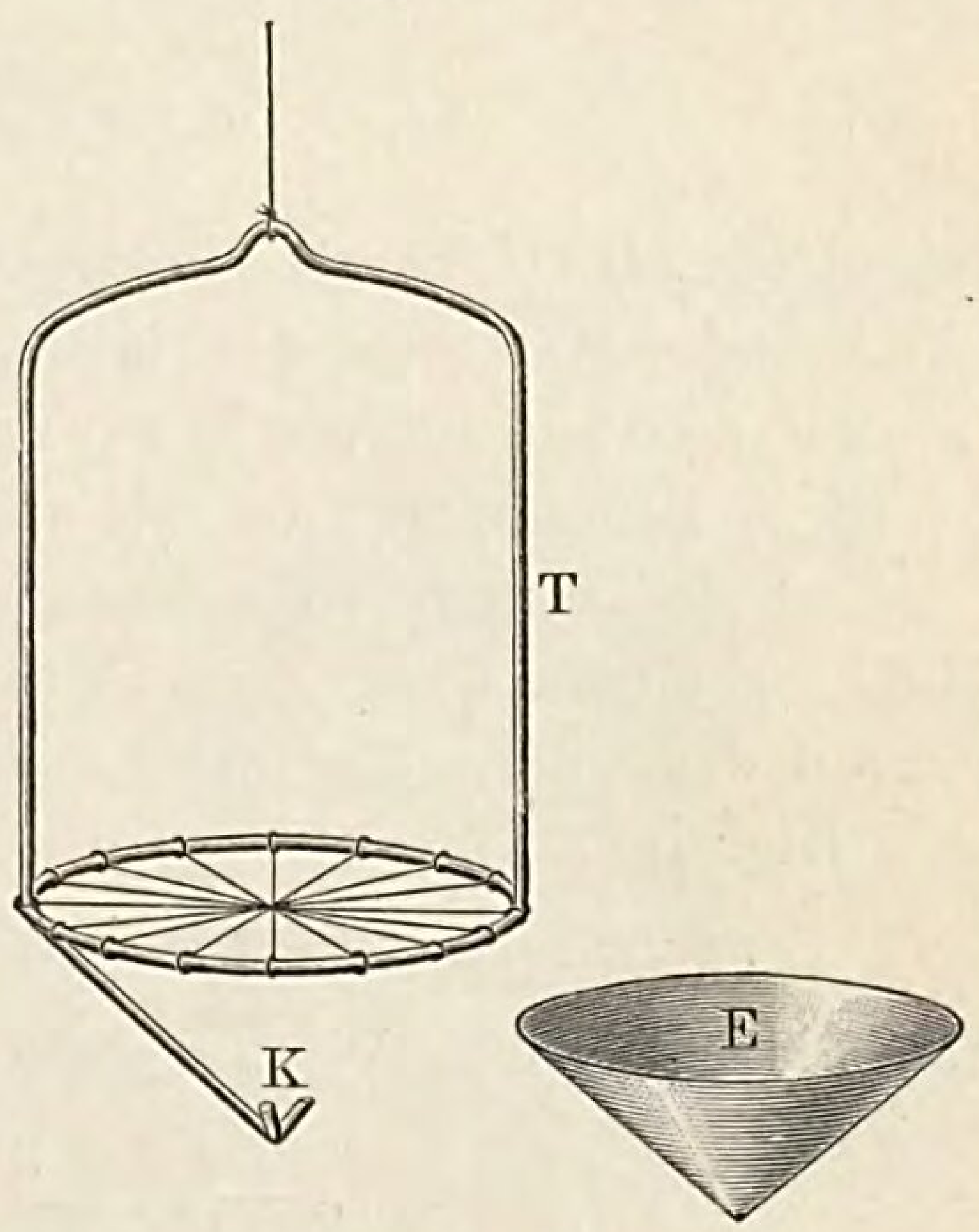
Das Dampfcalorimeter von Joly [1]), welches unabhängig von dem Bunsen'schen und etwas früher als dieses unter dem Namen Gewichtscalorimeter (gravimetric calorimeter) publicirt wurde, beruht auf demselben Principe, unterscheidet sich aber durch die Form des Apparates [2]). Derselbe ist in Fig. 186 abgebildet. Zwei halbkugelförmige Gefässe aus dünnem Messing *a*, *a'* mit den Ansatzröhren *r* und *s* sind mittelst Holzringen in den Trägern *t* und *t'* befestigt und lassen sich längs der Führungen *m*, *m* zu einer dicht schliessenden Hohlkugel zusammenschieben. Am höchsten Punkte *o* ist eine mit Gyps aus-

[1]) Proc. Royal Soc. 41, 352.

[2]) Joly hat noch einen zweiten Apparat construirt, bei welchem das Dampfgefäss die Form eines doppelwandigen Cylinders mit senkrecht stehender Axe hat, dessen Hälften aufklappbar sind. Wir beschreiben hier nur den ersten Apparat, mit welchem die meisten Versuche angestellt sind.

gekleidete Oeffnung vorhanden, welche einem feinen Platindrahte den Durchgang gestattet. Der letztere trägt, wie Fig. 187 in grösserem Maassstabe zeigt, ein Gehänge aus Platindraht, welches die zu untersuchende Substanz aufnimmt. Das conische Gefäss E wird auf den Halter k aufgesetzt, um abtropfendes Condensationswasser aufzufangen. Die Dampfzuführung erfolgt durch das Rohr z, welches zu diesem Zwecke dampfdicht an das Rohr r herangeschoben wird. Das Ganze kommt in den Wagekasten, wobei durch Ueberschieben des hölzernen Kastens c die Einwirkung der Wärme auf die Wage abgehalten wird. Man hängt zuerst das Gehänge mit dem gewogenen Versuchskörper an das eine Ende des Wagebalkens, schliesst die Halbkugeln und bestimmt mittelst bei r eingeschobenen Thermometers die Temperatur t; dann entfernt man das Thermometer, lässt aus einem Dampfkessel mittelst Kautschukschlauches Dampf in z einströmen und stellt, wenn diese Theile die Siedetemperatur angenommen haben, die Verbindung mit r her, wobei man vorübergehend den Dampfstrom durch Zusammendrücken des Zuführungsschlauches unterbricht. Nach vier bis fünf Minuten mässigt man den Dampfstrom, vollführt die Wägung und bringt an derselben die nöthigen Correctionen an. Die zahlreichen, von Joly mitgetheilten Versuche geben eine überraschende Genauigkeit; so erhielt derselbe mittelst 569 g Platin in sieben Versuchen Werthe mit den Extremen 0,03223 und 0,03279.

Fig. 187.



Bestimmung der specifischen Wärme nach der Mischungsmethode; das Wassercalorimeter. 72 Diese Methode beruht auf dem Satze, dass zwei in Berührung gebrachte (mit einander gemischte) Körper von verschiedenen Temperaturen so lange Wärme vom wärmeren zum kälteren übergehen lassen, bis beide eine gleiche Endtemperatur angenommen haben, wobei ferner vorausgesetzt wird, dass die vom wärmeren Körper abgegebene Wärme der Menge nach gleich sei der vom kälteren Körper aufgenommenen, ferner, dass keine Wärme nach aussen abgeführt oder von dort her zugeführt oder in eine andere Energieform umgesetzt werde.

Bezeichnen wir die Massen und Anfangstemperaturen der beiden Körper mit m, t, m' und t', die gemeinschaftliche Endtemperatur mit τ, die mittlere specifische Wärme des ersten Körpers zwischen t und τ

mit c, die des zweiten zwischen τ und t' mit c', so gilt demnach die Gleichung:

$$\underbrace{m c (t - \tau)}_{\text{abgegebene Wärme}} = \underbrace{m' c' (\tau - t')}_{\text{aufgenommene Wärme}}.$$

Sind m, m', t, t', τ durch Messung ermittelt, so ergiebt sich

$$c = c' \frac{m' (\tau - t')}{m (t - \tau)}.$$

Ist also z. B. c' bereits bekannt, so erhält man c. Als Vergleichskörper m' wählt man der innigen Berührung wegen eine Flüssigkeit, in den meisten Fällen Wasser, dessen specifische Wärme für das benutzte Temperaturintervall angenähert = Eins gesetzt wird.

Als beiläufigen Vorlesungsversuch kann man 1 kg Quecksilber von 100^0 zu einem Kilogramm Wasser von 0^0 giessen und umschütteln, worauf das Ganze $3{,}2^0$ zeigen soll.

Hier ist

$$m = m' = 1, \quad t = 100, \quad t' = 0, \tau = 3{,}2, \quad c' = 1,$$

also die specifische Wärme des Quecksilbers

$$c = \frac{3{,}2}{100 - 3{,}2} = 0{,}033.$$

Der Versuch wird genauer ausfallen, wenn man die Anfangstemperatur t' des Wassers näher der Zimmertemperatur, z. B. = 15^0 C., wählt. Man erhält dann die Endtemperatur $\tau = 17{,}71$ und daraus

$$c = \frac{2{,}71}{100 - 17{,}1} = 0{,}033.$$

Bei wirklichen Messungen sind nun folgende Umstände zu berücksichtigen:

Fürs erste ist unvermeidlicher Weise die Flüssigkeit in einem Gefässe enthalten, welches natürlich an der Erwärmung theilnimmt. Damit der davon aufgenommene Wärmeantheil möglichst klein bleibe, wählt man meistens ein sehr dünnwandiges cylindrisches Gefäss aus Messingblech (Calorimeter), von dem man ohne merklichen Fehler annehmen kann, dass es am Ende dieselbe Temperatur besitzt, wie die Flüssigkeit. Das Product aus dessen Masse mit seiner specifischen Wärme (für Messing = 0,0939), d. i. die Capacität oder der Wasserwerth des Gefässes, wird dann zu dem der Flüssigkeit addirt.

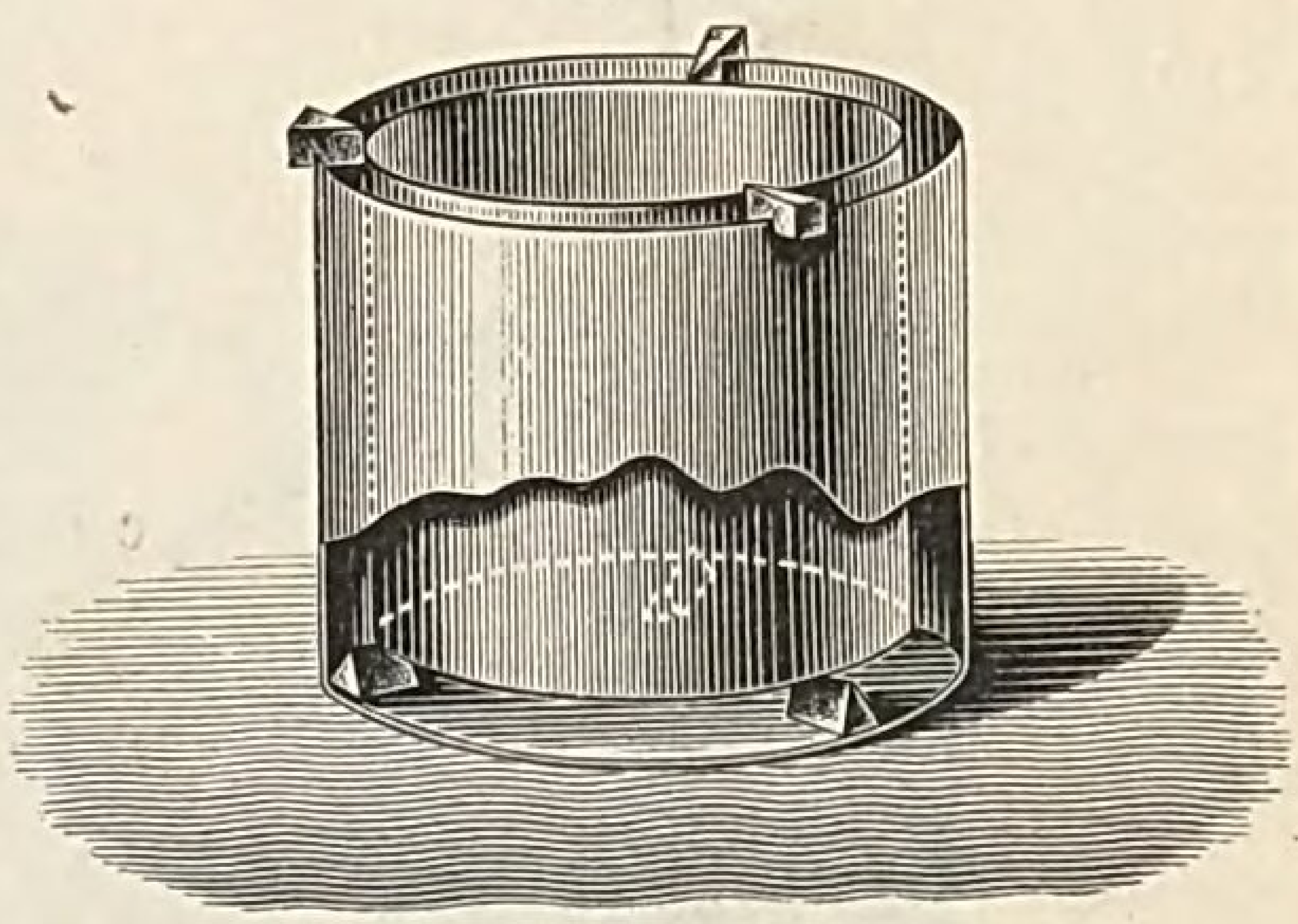
In gleicher Weise verfährt man mit dem Thermometer und mit dem Rührer, welcher zur Vermischung der ungleich erwärmten Schichten unentbehrlich ist. Den Wasserwerth des Thermometers (und zwar nur des eingetauchten Theiles desselben) kann man berechnen, wenn man das Gewicht des darin enthaltenen Quecksilbers kennt. Man bestimmt das Volum des eingetauchten Theiles, zieht davon das Volum des Quecksilbers ab und erhält aus dem Volum des Glases und

seinem specifischen Gewicht (= 2,6) dessen Masse, welche, mit der specifischen Wärme (= 0,197) multiplicirt, den Wasserwerth des Glases giebt. Die Masse des Quecksilbers, multiplicirt mit dessen specifischer Wärme (= 0,033), giebt dessen Wasserwerth.

Man kann indessen den Wasserwerth des Thermometers auch durch einen directen Versuch bestimmen, indem man es mit höherer Temperatur in eine geringe Wassermenge taucht und deren Temperaturanstieg beobachtet.

Eine weitere Sorge muss dahin gerichtet sein, die Abgabe von Wärme aus dem Calorimeter nach aussen möglichst zu verhindern. Man giebt deshalb dem Gefässe bei grösstem Inhalte die kleinste Oberfläche (gleichseitiger Cylinder), welche man der geringeren Wärmeausstrahlung wegen glänzend polirt, wohl auch versilbert oder vergoldet, und stellt das Gefäss so auf, dass es an möglichst wenig Punkten mit möglichst schlechten Wärmeleitern in Verbindung steht (Aufhängen mittelst Seidenfäden, Aufstellen auf Korkschneiden). Endlich umgiebt man das Gefäss im Abstande von 5 bis 10 mm mit einem zweiten, welches seine polirte Oberfläche nach innen gekehrt hat, so dass die ausgestrahlte Wärme wieder grösstentheils zurückgestrahlt wird (Fig. 188).

Fig. 188.



Manche Experimentatoren ziehen es vor, den Zwischenraum zwischen dem inneren und äusseren Gefässe ganz abzuschliessen, indem sie beide mittelst eines ringförmigen Deckels oben zusammenlöthen. Es werden dadurch zwar die Luftströmungen abgehalten, aber die Wärmeleitung längs des Metalles veranlasst. Wesentlich vortheilhaft ist jedoch diese Einrichtung, wenn die Temperatur des Calorimeters unter dem Thaupunkt gewählt werden muss, da sie die dadurch veranlassten Störungen von der inneren Gefässwandung abhält.

Der Rührer muss regelmässig in Bewegung erhalten werden. Um dies nicht einem Gehülfen überlassen zu müssen, gebraucht man eine Vorrichtung, wie sie Fig. 193, S. 324, andeutet, wobei als Motor ein durch Gewicht oder Federkraft betriebenes Räderwerk, ein Elektromotor oder dergleichen benutzt wird. Statt auf und ab bewegter Rührer sind auch rotirende mit schief gestellten Schaufeln in Anwendung gebracht worden. Häufig ist es vortheilhafter, statt des Rührers ein Drahtkörbchen an einem Seidenfaden auf und ab zu senken, welches den erhitzten Körper aufnimmt und verhindert, dass er seine Wärme unmittelbar dem Boden mittheile.

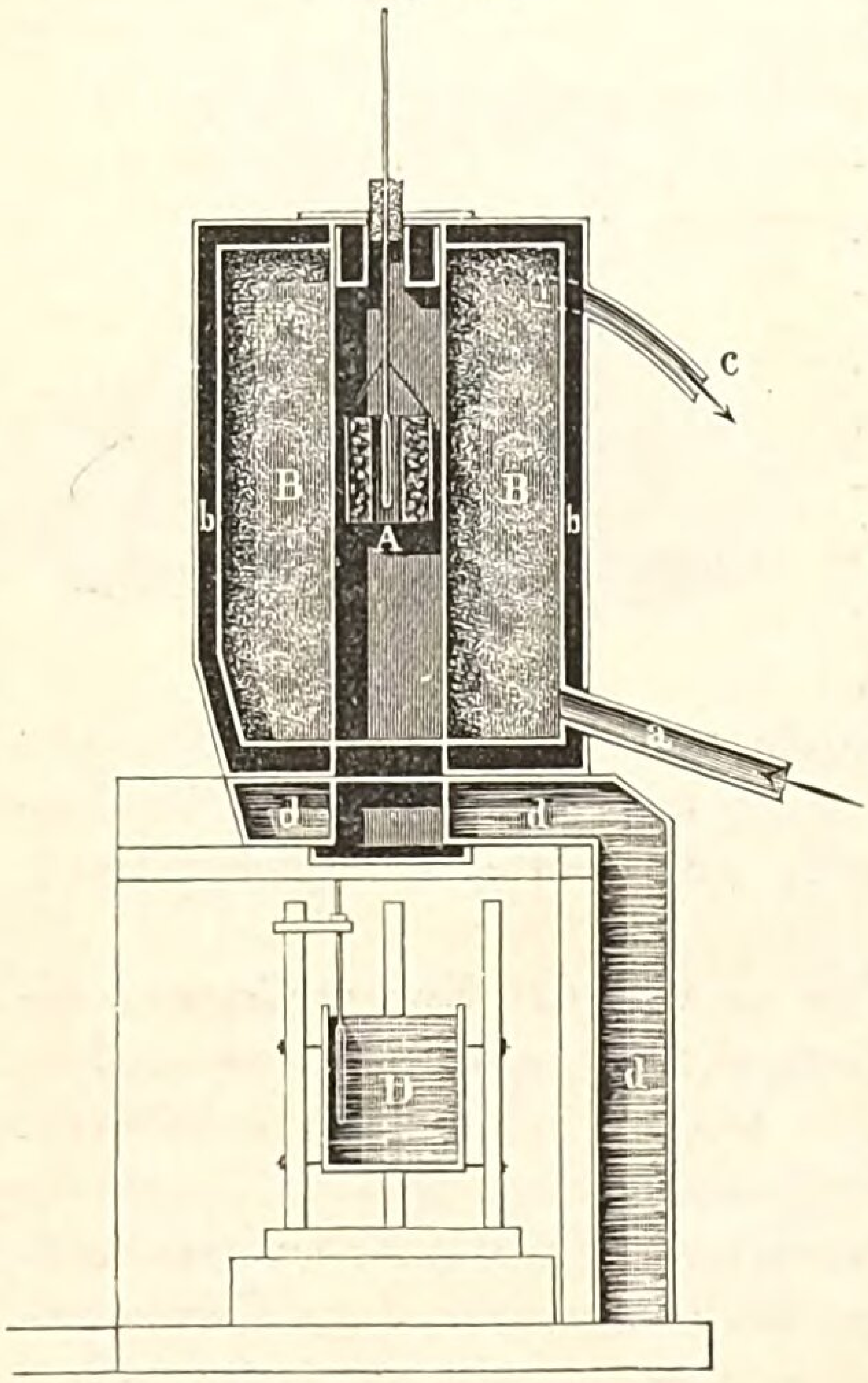
Eine besondere Sorgfalt ist nun auf die Erhitzung des Körpers

und auf die Ueberführung desselben aus dem Erhitzungsapparate in das Calorimeter zu verwenden, da hierbei leicht Wärme verloren gehen kann.

Einen sehr einfachen Erhitzungsapparat von Régnault haben wir bereits in Fig. 182, S. 310, abgebildet. Für bedeutend grössere Mengen Substanz ist der grosse Régnault'sche Dampferhitzungsapparat bestimmt, von welchem Fig. 189 einen Verticaldurchschnitt, Fig. 190 eine perspectivische Ansicht giebt.

Den oberen Theil dieses Apparates bildet ein aus drei concentrischen Blechcylindern gebildetes Gefäss. Der mittlere Raum *A* ist unten durch eine leicht zu entfernende Blechkappe oder besser durch einen seitlich auszuziehenden hohlen Blechschieber, oben mittelst eines Korkes verschlossen, in welchem ein Thermometer steckt. Ringsum ist der Raum *A* vom Dampfraume *B* und dieser wieder von dem Luftmantel *b* umgeben.

Fig. 189.



In der Mitte von *A* hängt an einem durch den oben schliessenden Kork festgehaltenen Faden ein ringförmiges, möglichst leicht gearbeitetes Drahtkörbchen, in dessen innerer Höhlung sich das Gefäss des schon erwähnten Thermometers befindet, ohne jedoch damit fest verbunden zu sein. In dieses Körbchen wird nun die zu untersuchende Substanz gelegt, und zwar in Stücken von entsprechender Grösse, wenn man mit festen, oder in möglichst dünnwandige Glasröhrchen eingeschlossen, wenn man mit flüssigen Stoffen zu thun hat.

Aus einem kleinen Dampfkessel wird nun ein continuirlicher Dampfstrom in den Raum *B* geleitet, aus welchem dann die Dämpfe durch das Rohr *c* nach einem Kühlapparat abgeleitet werden. Unter diesen Umständen wird nach einiger Zeit der ganze innere Raum *A* sammt dem Körbchen und seinem Inhalt eine dem Siedepunkte des Wassers nahe kommende constante Temperatur angenommen haben, welche man am Thermometer ablesen kann.

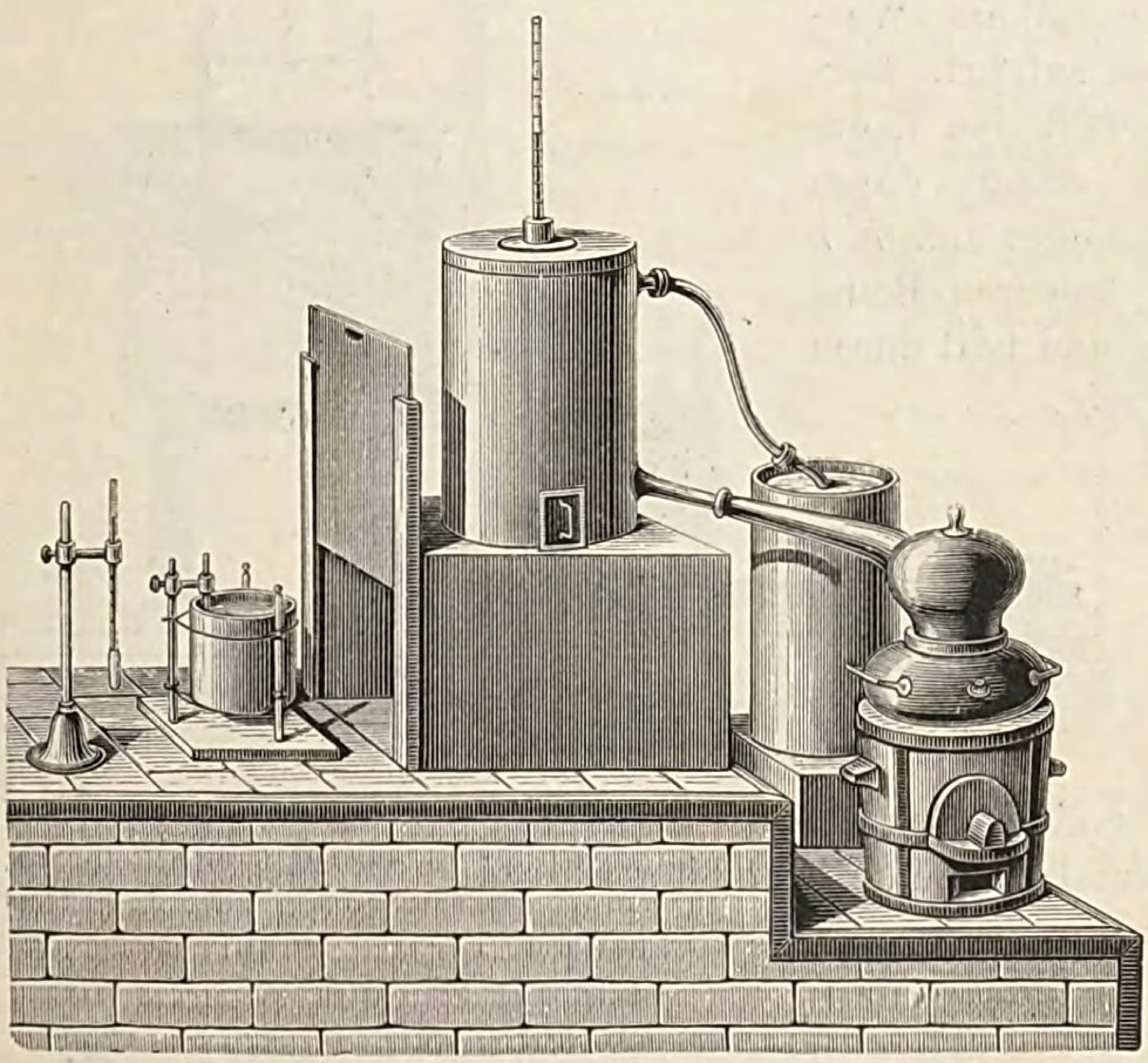
Ist dies geschehen, so wird der Schieber unter *A* entfernt und das Körbchen mit seinem Inhalt rasch in das Calorimeter *D* herabgelassen. Dasselbe wird nun nach der linken Seite unserer Figur hin hervor-

gezogen, das Wasser umgerührt und dann beobachtet, wie hoch die Temperatur des Kühlwassers steigt, welche natürlich auch vor dem Herablassen des Körbchens beobachtet worden sein muss.

Der Raum *d* ist mit kaltem Wasser gefüllt, um eine Erwärmung von *D* durch den auf der rechten Seite stehenden Dampfkessel und durch die Wärme des Dampfraumes *B* zu verhindern.

Für solche Versuche, bei welchen man den zu untersuchenden Körper bei einer sehr niedrigen Temperatur in das Calorimeter ein-

Fig. 190.



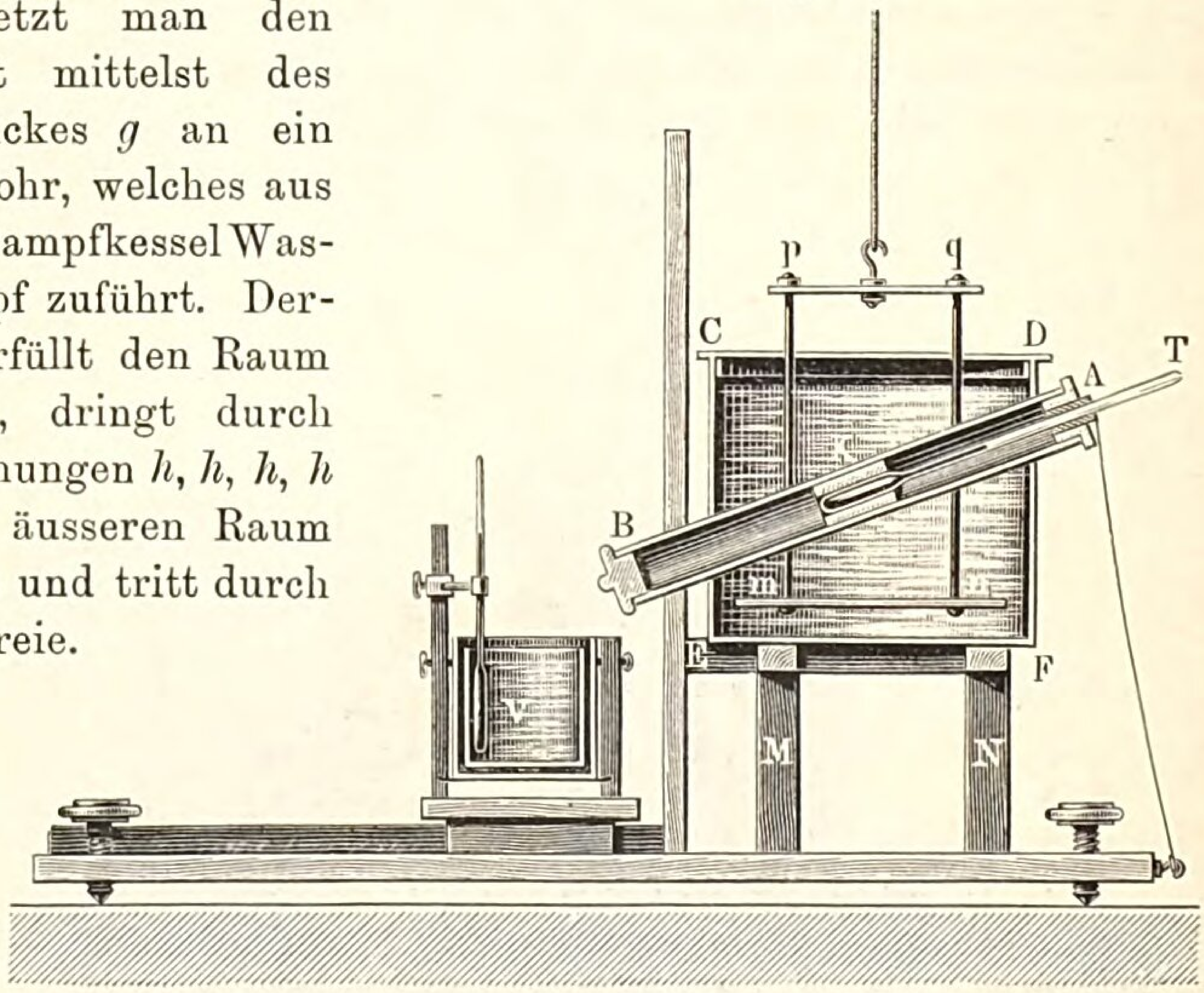
führen will, hat Régnault den Apparat Fig. 191 (a. f. S.) construirt. Das weitere Gefäss nimmt eine Kältemischung, die schief liegende Röhre den zu untersuchenden Körper auf.

Einen zweckmässigen Dampferhitzungsapparat hat Neumann construirt; Fig. 192 giebt davon eine Abbildung.

Der abgestumpfte Hohlkegel aus Messingblech *b b b* ist innerhalb des doppelten Kegelmantels *a a a a* wie ein Hahn um seine Axe drehbar. Die Gleitflächen sind auf einander abgeschliffen und schliessen, mit Fett geschmiert, dampfdicht. Der innere Kegelstumpf ist mit einer halbkugeligen Höhlung *c c* versehen, welche nach innen geschlossen, nach aussen offen ist. Durch die in diese Höhlung mündende Röhre *d* ragt ein Thermometer *f* mit seinem Gefässe hinein, dessen Stand ausserhalb abgelesen werden kann. Auf der Unterseite hat der äussere Doppelkegel einen kreisförmigen Ausschnitt *m m*, welcher der Mündung der Höhlung gegenübersteht.

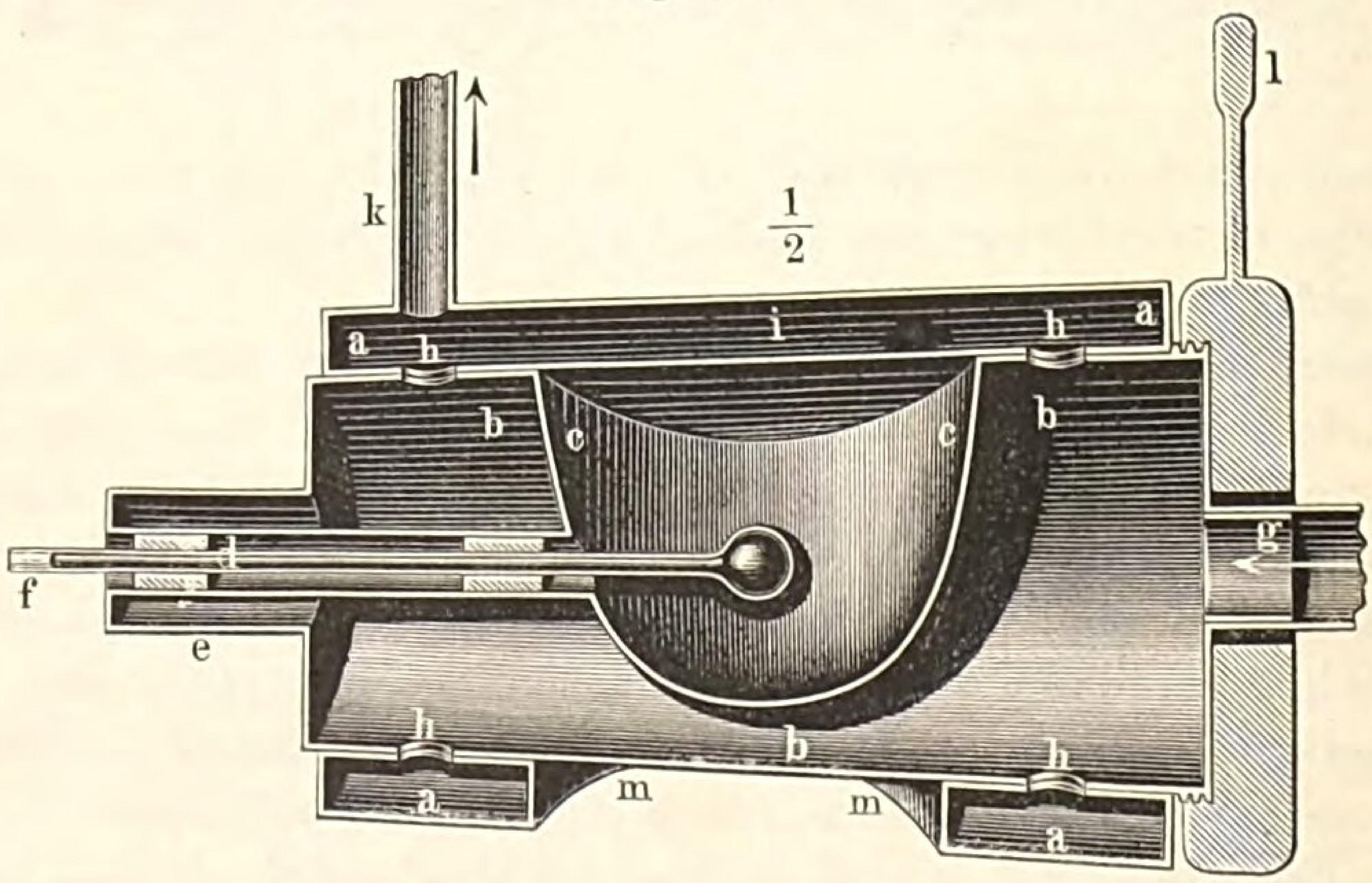
Zum Beginne des Versuches dreht man den äusseren Kegel um 180^0 so, dass der kreisförmige Ausschnitt *mm* mit der Mündung des Raumes *cc* zusammenfällt, füllt die zu untersuchende Substanz in den Hohlraum und dreht dann den äusseren Kegel wieder um 180^0 in die frühere Lage zurück. Nun setzt man den Apparat mittelst des Rohrstückes *g* an ein Dampfrohr, welches aus einem Dampfkessel Wasserdampf zuführt. Derselbe erfüllt den Raum *b*, *b*, *b*, dringt durch die Oeffnungen *h*, *h*, *h*, *h* in den äusseren Raum *a*, *a*, *a*, *a* und tritt durch *k* ins Freie.

Fig. 191.



Auf diese Weise wird die Substanz in *c*, *c* von allen Seiten mit Dampf umhüllt und nimmt binnen 50 bis 60 Minuten vollständig dessen Temperatur an.

Fig. 192.



Inzwischen hat man das Wassercalorimeter vorgerichtet. Nach Ablesung der Temperatur desselben setzt man die Mündung *mm* über das Calorimeter, dreht rasch mittelst des Handgriffes *l* den inneren Kegel

um 180°, so dass die Substanz in das Wasser des Calorimeters fällt, und entfernt sogleich den Apparat aus dessen Nähe.

Nach den Erfahrungen des Verfassers entspricht den meisten Anforderungen der kleine Régnault'sche Erhitzungsapparat, Fig. 182, S. 310, vollkommen, nur muss natürlich die Grösse des Calorimeters der angewendeten Substanzmenge angepasst sein. Dasselbe muss ungefähr 100 bis 200 ccm Rauminhalt besitzen. Der grosse Régnault'sche Erhitzungsapparat, Fig. 189 und 190 ist nur für Versuche in grösserem Maassstabe geeignet. Beim raschen Verschieben des Calorimeters tritt leicht ein Verschütten der Flüssigkeit ein. Beim Neumann'schen Apparat ist keine Möglichkeit vorhanden, das allzu rasche Hineinfallen schwerer Körper zu verlangsamen und das dadurch herbeigeführte Herumspritzen des Wassers zu verhindern, auch lässt sich nur ein Thermometer mit gekröpfter (zweimal geknickter) Röhre verwenden. Endlich ist es wünschenswerth, in dem Falle, wo man statt des Wasserdampfes den Dampf anderer Flüssigkeiten anwenden will, um eine andere Erhitzungstemperatur zu erhalten, den Versuch so einzurichten, dass der condensirte Dampf immer wieder zurückfliesst, damit man mit einer geringen Flüssigkeitsmenge das Erhitzen stundenlang fortsetzen kann.

In dieser Hinsicht hat dem Verfasser ein Apparat sehr gute Dienste geleistet, dessen Einrichtung mit sammt jener des Calorimeters aus Fig. 193 zu ersehen ist.

A ist der Dampfkessel, aus starkem Messingblech hart gelöthet, der mittelst eines Doppelbrenners geheizt wird, so dass die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kommt.

B ist der Erhitzungsraum, welcher den Probekörper, in unserem Beispiele eine in einer Glaskugel mit Stiel enthaltene Flüssigkeit *N* aufnimmt.

C und *D* sind ein innerer und ein äusserer Dampfmantel.

E ist ein aufgeschliffener conischer, doppelwandiger Deckel, durch dessen Innenraum hindurch der Dampf aus *C* nach *D* gelangt. Zu diesem Zwecke sind die correspondirenden Oeffnungen *o* und *o'* vorhanden. Durch eine Röhre in diesem Deckel taucht das Thermometer in den Erhitzungsraum. Der Deckel sammt Thermometer wird an dem Holzknopfe *M* in dem Momente abgehoben, in welchem die Ueberführung des erhitzten Körpers mit freier Hand erfolgen soll.

F ist eine Verbindungsröhre, durch welche Dampf und condensirte Flüssigkeit aus *D* abgeführt werden. Letztere fliesst direct nach *A* zurück, ersterer wird in dem Kühler condensirt.

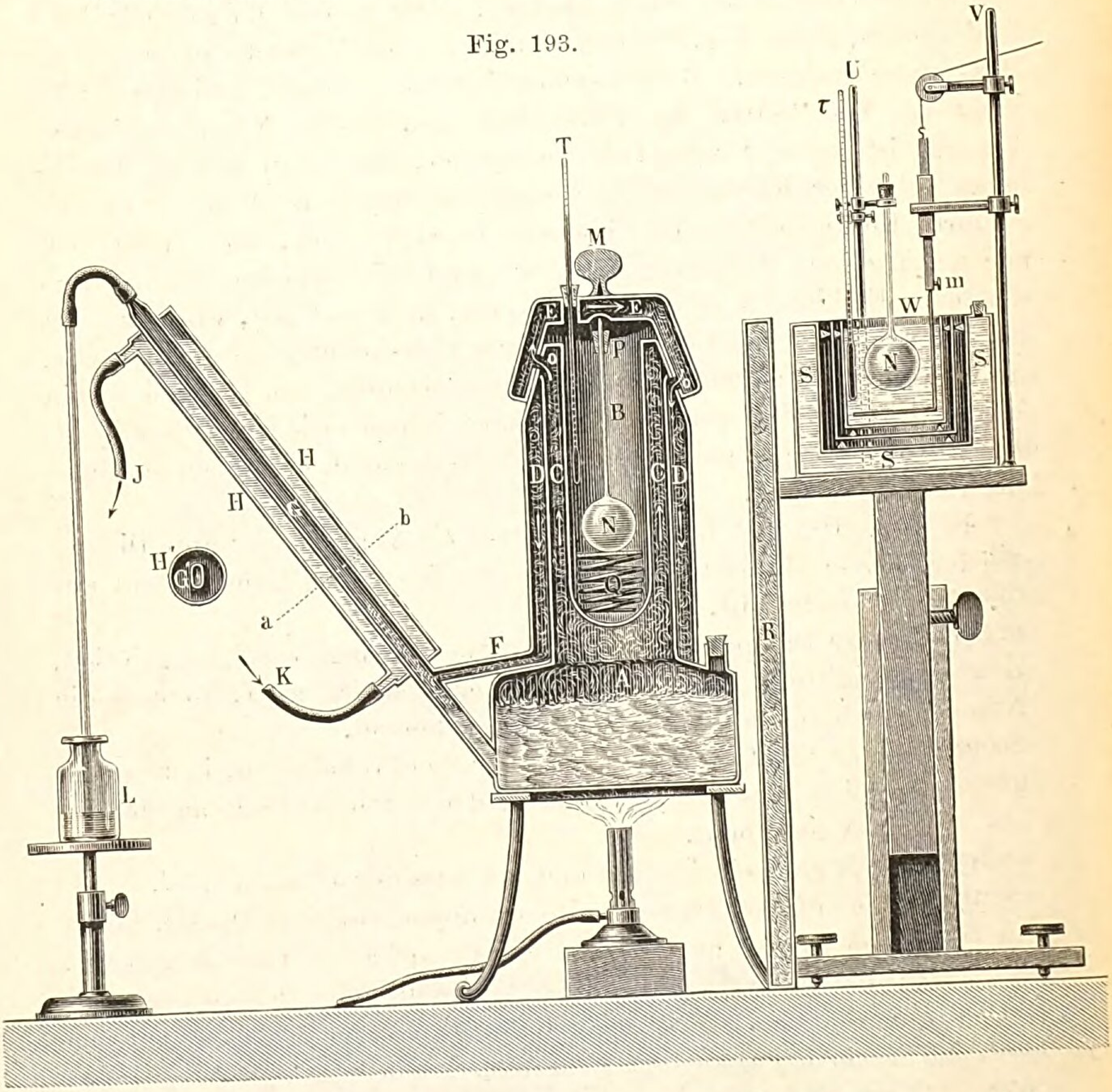
G ist das Kühlrohr aus Messingblech, welches vom kalten Wasser in *H* umgeben ist. Letzteres fliesst bei *K* zu, bei *J* ab. Damit der Dampf nicht die condensirten Flüssigkeitstheile am Zurückfliessen hindert, hat das Kühlrohr nach *ab* einen Quer-

schnitt in Form einer gestreckten Ellipse *G' H'*. In einem so geformten Kühlrohre findet kein Hinaufschleudern der Flüssigkeit statt.

L ist ein Glas auf Gestell, in welchem sich allfällig übergerissene Flüssigkeitstheile sammeln können.

R stellt einen Schirm zur Abhaltung der Wärme dar.

Fig. 193.



S ist ein doppelwandiges, mit Wasser gefülltes Gefäss aus Zinkblech zum Schutze des Calorimeters gegen Temperatureinflüsse der Umgebung.

W zeigt das mit Wasser gefüllte Calorimeter aus dünnem Messingblech, mittelst Korkspitzen innerhalb des äusseren Blechgefässes gehalten. Das äussere Gefäss steht ebenfalls auf Kork.

V ist der Rührapparat. Der halbmondförmige Rührer aus dünnem Messingblech ist bei *m* in die vierkantige Führungsstange eingeklemmt, damit er abgenommen und mit dem Calorimeter

auf die Wage gesetzt werden kann. Die Rührvorrichtung wird durch einen kleinen Motor im Gange erhalten.

τ ist das Thermometer des Calorimeters.

U ist ein Träger, an dessen Arm der erhitzte Körper angehängt werden kann. In unserem Falle trägt der Arm einen Ring mit Schlitz zum Einhängen des Korkes P. Andere Körper werden direct oder in einem Körbchen mittelst Fadens angehängt. Das obere Ende des Fadens wird im Erhitzungsraume durch einen quer gestemmten Kork befestigt, damit man den Faden rasch und sicher fassen kann.

Q endlich ist eine Drahtspirale, welche unter Umständen angewendet wird. Durch dieselbe wird im Momente des Abhebens des Deckels die erhitzte Glaskugel emporgehoben, so dass sie dann rascher gefasst und herausgenommen werden kann. Während des Verschlusses wird die Spirale durch das Gewicht des Deckels niedergedrückt. Diese Einrichtung ist indess meist entbehrlich.

Die Handhabung des Apparates ist nun leicht verständlich. Man lässt nach dem Einbringen der Substanz genügend lange sieden, und zwar bei schlechten Wärmeleitern stundenlang, bringt inzwischen das Calorimeter in Stand, setzt den Rührer in Gang, beobachtet den Anstieg des Thermometers τ einige Zeit vor dem Ueberführen, ebenso das Thermometer T, öffnet dann rasch mit der linken Hand den Deckel, ergreift mit der rechten Hand den Kork P und führt in einem raschen Zuge die Kugel ins Calorimeter; man braucht dazu keine viertel Secunde. Nun beobachtet man das Thermometer τ von 20 zu 20 oder 30 zu 30 Secunden, bis die Aenderungen des Thermometerstandes nahe constant geworden sind.

Inzwischen kann man eine zweite Kugel, beziehungsweise einen anderen Körper in den Erhitzungsapparat geben, welcher seine Temperatur nahe angenommen haben wird, bis man mit dem ersten Versuche zu Ende und das Calorimeter wieder in Stand gesetzt ist.

Ein höchst bequemes, auch bei vielen anderen physikalischen Arbeiten brauchbares Hülfsmittel bei diesen Arbeiten ist eine Signaluhr, welche alle halbe Minuten schlägt. Man kann eine solche leicht aus einer gewöhnlichen Schwarzwälderuhr herstellen.

Den Einfluss des mit erwärmten Glases eliminirt man einfach, indem man einige Versuche mit deren leeren Glaskugel ausführt. Dadurch wird auch jener Wärmeverlust unschädlich gemacht, der während der Ueberführung stattfindet, denn man kann wohl annehmen, dass derselbe ebenso viel beträgt, wie bei der gefüllten Kugel. Bei festen Körpern kann man auf diese Weise den Einfluss des Körbchens oder der Blechbüchse, in welchen sie enthalten sind, eliminiren. Ueber die Correction der übrigen Wärmeeinflüsse werden wir später Näheres mittheilen.

H. Kopp hat eine grosse Anzahl von Bestimmungen der specifischen Wärme von festen Körpern, die nicht direct ins Wasser gebracht werden dürfen, in der Weise ausgeführt, dass er sie in verkleinertem Zustande in ein dünnwandiges Glasgefäss mit einer sie nicht lösenden Flüssigkeit (Steinöl, Terpentinöl etc.) vermischt einfüllte und in einem Quecksilberbade auf bestimmte Temperatur erwärmte, darauf rasch ins Calorimeter überführte.

Sehen wir vorläufig von allen Correctionen wegen der Wärmeverluste an die Umgebung ab, so ist die Berechnung solcher Versuche sehr einfach.

Es bedeute wiederum:

m die Masse, c die specifische Wärme des zu untersuchenden Körpers,

μ die Masse, γ die specifische Wärme der mit erhitzten Flüssigkeit,

μ_1 die Masse, γ_1 die specifische Wärme des mit erhitzten Glases,

t die gemeinsame Erhitzungstemperatur dieser Materialien,

m' die Masse, c' die specifische Wärme der Flüssigkeit im Calorimeter,

w den Wasserwerth der übrigen Bestandtheile desselben,

τ die Anfangs-, τ' die Endtemperatur des Calorimeters,

so ist:

$$(mc + \mu\gamma + \mu_1\gamma_1)(t - \tau') = (m'c' + w)(\tau' - \tau),$$

also:

$$c = \frac{(m'c' + w)(\tau' - \tau) - (\mu\gamma + \mu_1\gamma_1)(t - \tau')}{m(t - \tau')}.$$

Auch in diesem Falle empfiehlt es sich, die durch das Glasgefäss und die darin mit enthaltene Flüssigkeit übergeführte Wärmemenge durch einen direct unter gleichen Umständen ausgeführten Versuch auszumitteln und von der Gesammtmenge der übergeführten Wärme in Abzug zu bringen.

73 **Correctionsmethoden zur Eliminirung oder Berechnung der Wärmeverluste des Calorimeters während des Versuches.** Bei den Bestimmungen der specifischen Wärme nach der Mischungsmethode, wie bei vielen anderen calorimetrischen Messungen, ist eine gefährliche Fehlerquelle durch den Umstand begründet, dass das Calorimeter einen Theil seiner Wärme an die Umgebung verliert oder auch solche aus der Umgebung aufnimmt, während der zu messende Temperaturanstieg stattfindet. Seine Endtemperatur ist also dann nicht allein eine Folge der zugeführten Wärmemenge, die man messen will, sondern noch anderer Wärmeeinflüsse, und muss daher in den meisten Fällen eine Correction erfahren.

Nur in dem Falle, wenn der ins Calorimeter gebrachte erhitzte Körper seinen Temperaturüberschuss sehr rasch abgiebt, weil er sehr gut die Wärme leitet und eine relativ grosse Oberfläche hat, kann von dieser Correction Umgang genommen werden.

Wenn man z. B. klein zertheilte Metallstücke anwendet, erfolgt der Temperaturausgleich fast vollständig binnen weniger als einer halben Minute, das Thermometer steigt sehr rasch und bleibt, bevor es wieder sinkt, einige Zeit auf einem Maximalwerthe stehen, den man bei solchen Versuchen als Endtemperatur annehmen kann.

Bei der Mehrzahl der Versuche jedoch dauert der Temperaturausgleich eine grössere Anzahl von Minuten. Damit während dieser Zeit die Wärmeverluste des Calorimeters nicht zu gross werden, vermeidet man allzu grosse Anstiege der Temperatur, indem man den Gesammtwasserwerth des Calorimeters gross genug wählt. Dadurch macht man aber wiederum die Methode weniger empfindlich. Da es kaum möglich ist, den Temperaturanstieg genauer als auf $^1/_{100}$ Grad zu messen, ja diese Genauigkeit in den seltensten Fällen zu erreichen ist, so entspricht einem Temperaturanstieg von 5 Graden höchstens eine Genauigkeit auf $^1/_{500}$ oder 0,002 des erhaltenen Resultates. Da aber ein Calorimeter mittlerer Grösse bei 5^0 Temperaturüberschuss bereits über $0{,}01^0$ pro Minute von seiner Temperatur verliert, so ist es selten gestattet, den Temperaturanstieg über 5^0 zu steigern; nur bei grossem Wasserwerthe (von 500 bis 1000 g) darf derselbe bis auf 8 bis 10^0 erhöht werden.

Die älteste und einfachste Methode zur Eliminirung dieser Fehlerquelle ist unter dem Namen des

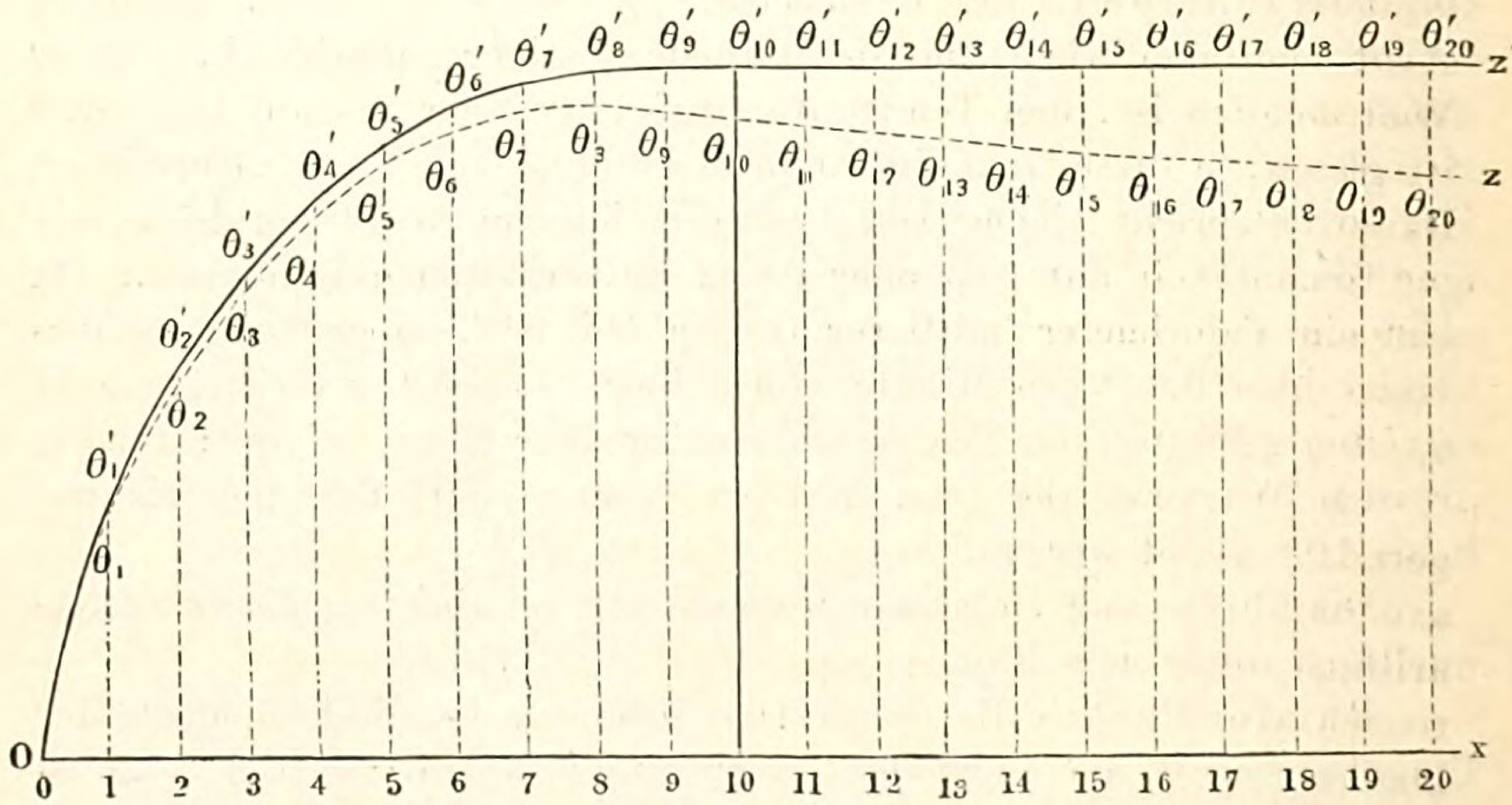
Rumford'schen Kunstgriffes bekannt. Ist die Temperatur der Umgebung $= \vartheta$, der angenähert ermittelte Temperaturanstieg $= \varDelta$, so giebt man der Anfangstemperatur des Calorimeters die Höhe $\tau = \vartheta - \frac{\varDelta}{2}$, so dass dann die Endtemperatur $\tau' = \vartheta + \frac{\varDelta}{2}$ wird. Man nimmt dann an, dass die Wärmeaufnahmen während der Zeit, wo das Calorimeter kälter ist als die Umgebung, ausgeglichen werden durch die ebenso grossen Wärmeverluste während jener Zeit, wo das Calorimeter wärmer ist als die Umgebung. Diese Methode setzt voraus, dass diese Zeiten gleich lang seien, dass also der Anstieg der Temperatur proportional der Zeit erfolge. Dies ist bei manchen calorimetrischen Arbeiten, jedoch nicht bei den in Rede stehenden Versuchen der Fall. Nach dem Eintauchen des erhitzten Körpers steigt nämlich anfangs die Temperatur sehr rasch, später langsam. Das Calorimeter verweilt daher längere Zeit bei einer Temperatur über der Umgebung, als bei einer solchen unter derselben und es überwiegen daher die Wärmeverluste.

Man kommt in diesem Falle zu einer genaueren Compensation, indem man den Rumford'schen Kunstgriff in der Weise modificirt,

dass man die Anfangstemperatur τ des Calorimeters doppelt so tief unter der Umgebungstemperatur ϑ wählt, als die voraussichtliche Endtemperatur τ' über derselben zu liegen kommt.

Genauere Correction der Endtemperatur. Wenn der ins Calorimeter gebrachte erhitzte Körper die Wärme verhältnissmässig langsam abgiebt, so darf die beobachtete Maximaltemperatur nicht zur Berechnung des Temperaturanstieges benutzt werden. Wir wollen uns an der graphischen Construction in Fig. 194 darüber klar zu werden suchen, was in diesem Falle in dem Calorimeter vorgeht. Denken wir uns zunächst den idealen Fall, dass das letztere gegen den Wärmeverkehr mit der Umgebung vollkommen geschützt sei, also weder Wärme aufnehmen, noch abgeben könne.

Fig. 194.



Auf der Abscissenaxe $o\,x$ seien die Zeiten (Minuten) aufgetragen. Zur Zeit 0 werde der erhitzte Körper eingetaucht und die ausgezogene Curve $0\,z'$ stelle durch ihre Ordinaten die dabei hervorgebrachten Temperaturerhöhungen vor. Mit Ende der zehnten Minute beispielsweise, also beim Erreichen der Temperatur θ'_{10} sei der Temperaturausgleich beendet, von da an bleibt also die Temperatur constant auf der Höhe θ'_{10}. Wir wollen die Zeit bis zu diesem Moment die Hauptperiode, die nach der zehnten Minute die Nachperiode nennen.

Jetzt denken wir uns denselben Versuch unter der Annahme wiederholt, dass das Calorimeter nicht vollständig für die Wärmeabgabe isolirt sei, sondern dass es pro Minute ungefähr 2 Proc. seines Temperaturüberschusses an die Umgebung verliere. Diese Verluste summiren sich allmälig. Bringen wir nun diese Verlustsumme von den Ordinaten θ'_1, θ'_2, θ'_3 . . . in Abzug, so erhalten wir die kürzeren mit θ_1, θ_2, θ_3 . . . bezeichneten Ordinaten, und indem wir ihre End-

punkte verbinden, die gestrichelte Curve oz, welche im Gegensatz zum idealen Verlauf den wirklichen Verlauf der Temperatur darstellt. Man ersieht nun sofort, dass das Maximum der Temperatur θ_8 bereits eintritt, bevor noch alle überschüssige Wärme des erhitzten Körpers abgegeben ist, und dass sich aus dieser Maximaltemperatur in keiner Weise ein genauer Werth derjenigen Endtemperatur ableiten lässt, welche eingetreten wäre, wenn keine Verluste stattgehabt hätten. Um letzteren Werth abzuleiten, muss man vielmehr irgend eine der beobachteten Temperaturen von θ_{10} an, also eine nach Abgabe alles Temperaturüberschusses des eingetauchten Körpers beobachtete Temperatur benutzen und als Correction die Summe aller Temperaturverluste von Anfang bis dahin in Rechnung bringen. Das heisst also in der Construction, man nimmt irgend eine der Ordinaten der Nachperiode, z. B. θ_{10} oder θ_{11} oder θ_{12} u. s. f., und ermittelt das zugehörige Supplementstück, welches die Ergänzung bis zur Höhe der Horizontalen $\theta'_{10}z'$ liefert. Welche der genannten Ordinaten man zu dieser Rechnung wählt, ist gleichgültig, wenn nur nicht eine zu frühe, nämlich eine aus der Hauptperiode genommen wird.

Den Eintritt des Zeitpunktes, wo im Inneren des Calorimeters der eingetauchte Körper alle Wärme abgegeben hat, d. h. also das Ende der Hauptperiode, erkennt man daran, dass von da an die Temperaturen $\theta_{10}, \theta_{11}, \theta_{12} \ldots$ sehr nahe constante Differenzen zeigen.

Die Curve oz ist zwar strenge genommen von θ_{10} an keine ganz gerade Linie, sondern eine Hyperbel, die sich allmälig der Abscissenaxe nähert. Die Ordinaten bilden daher strenge genommen keine arithmetische, sondern eine geometrische Reihe und nicht ihre Differenzen, sondern ihre Quotienten oder die Differenzen ihrer Logarithmen bleiben constant. Innerhalb der Grenzen, in welchen wir hier bleiben, können wir dieselbe jedoch die Curve durchaus als geradlinig, also die Differenzen der Ordinaten als constant betrachten. Die erste Ordinate also, von welcher an die constanten Differenzen beginnen, eignet sich (wie alle folgenden) zur Rechnung.

Wie bestimmen wir nun die Verluste? Wir rechnen die mittleren Temperaturen jeder einzelnen Minute, also die Werthe

$$\frac{\theta_0 + \theta_1}{2}, \quad \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, \quad \frac{\theta_2 + \theta_3}{3}$$

u. s. f., dann aus diesen und der Umgebungstemperatur die mittleren Temperaturüberschüsse, ermitteln aus den Beobachtungen an den Ordinaten der Nachperiode den Temperaturverlust des Calorimeters pro Minute für den zugehörigen Temperaturüberschuss und setzen nun die Verluste pro Minute den Temperaturüberschüssen proportional. Indem wir also ebenso viele Proportionen auflösen, als Minuten in der Hauptperiode liegen, berechnen wir den auf jede einzelne Minute treffenden Verlust. Addiren wir alle diese Einzelverluste, so erhalten wir die gesuchte Correction der Endtemperatur.

Ein Beispiel wird dies klar machen. Das Calorimeter habe im Moment des Eintauchens 10,00 Grade, die Umgebungstemperatur sei 10,05 Grade, für die folgenden Minuten habe man die nachfolgenden Calorimeter- und Umgebungstemperaturen beobachtet:

Zeit		Abgelesene Temperatur des Calorimeters	Mittlere Temperatur des Calorimeters	Mittlere Temperatur der Umgebung	Mittlerer Ueberschuss der Calorimetertemperatur über Umgebungstemperatur	Berechneter Verlust an Temperatur
Hauptperiode	0	$\theta_0 = 10{,}00$				
	1	$\theta_1 = 11{,}80$	10,90	12,05	— 1,15	— 0,023
	2	$\theta_2 = 12{,}70$	12,25	12,05	+ 0,20	+ 0,040
	3	$\theta_3 = 13{,}40$	13,05	12,05	+ 1,00	+ 0,020
	4	$\theta_4 = 13{,}90$	13,05	12,05	+ 1,60	+ 0,032
	5	$\theta_5 = 14{,}25$	14,08	12,05	+ 2,03	+ 0,041
	6	$\theta_6 = 14{,}50$	14,38	12,05	+ 2,38	+ 0,047
	7	$\theta_7 = 14{,}60$	14,55	12,05	+ 2,50	+ 0,050
	8	$\theta_8 = 14{,}65$	14,63	12,03	+ 2,60	+ 0,052
	9	$\theta_9 = 14{,}63$	14,62	12,02	+ 2,60	+ 0,052
	10	$\theta_{10} = 14{,}60$	14,62	12,02	+ 2,60	+ 0,052
						S. = + 0,396
Nachperiode	11	$\theta_{11} = 14{,}55$				
	12	$\theta_{12} = 14{,}50$	14,50	12,00	+ 2,50	
	13	$\theta_{13} = 14{,}45$				
	14	$\theta_{14} = 14{,}40$				

Die abgelesenen Temperaturen am Ende der ersten, der zweiten u. s. w. Minute sind wegen des raschen Ansteigens nicht genau, was aber auch nicht nöthig ist, da sie nur zur Correctionsrechnung dienen. Möglichst genau dagegen muss jene Ablesung (in unserem Beispiele die für die Zeit 10) gemacht werden, welche als Endtemperatur der Hauptperiode gewählt wird. Wie man sieht, bleiben die Differenzen von 14,60 an constant = 0,05, folglich lassen wir von dort die Nachperiode beginnen.

Die Zahlen der nächsten Columnen sind die arithmetischen Mittel der Anfangs- und Endtemperaturen jeder Minute, die letzte, 14,50, das arithmetische Mittel der ganzen Endperiode.

Die mittleren Umgebungstemperaturen sind erhalten, indem man in der Zwischenzeit zwischen den Ablesungen am Calorimeter jene am frei hängenden Thermometer macht. Die darauf folgende Columne enthält die Differenzen zwischen den Zahlen der vierten und fünften Columne. Die Zahlen der letzten Columne endlich sind folgendermaassen gerechnet. Da nämlich während der Nachperiode einem Temperaturüberschuss von 2,50 Graden ein Verlust von 0,05 Graden

pro Minute entspricht, so trifft es auf einen Temperaturüberschuss von 1^0 einen Verlust von $\frac{0,05}{2,5} = 0,02$ Graden. Mit diesem Factor multipliciren wir also die Zahlen der vorletzten Columne, um die der letzten, die Verluste, zu erhalten. Der Verlust in der ersten Minute ist noch negativ, d. h. ein Gewinn, die folgenden sind positiv. Die Summe (mit Rücksicht auf das Zeichen) ist + 0,396, wofür wir rund 0,40 setzen wollen, da die Tausendstel nicht mehr sicher sind. Dies ist die anzubringende Correction C der Endtemperatur θ_{10}. Mithin ist die corrigirte Endtemperatur

$$\tau' = \theta_{10} + C = 14,60 + 0,40 = 15,00,$$

zieht man davon ab die Anfangstemperatur $\tau = 10,00$

so erhält man den wahren Temperaturanstieg $= 5,00$.

Dabei setzen wir voraus, dass an den Ablesungen der Anfangs- und Endtemperatur alle anderen Thermometercorrectionen vorher angebracht worden seien. Bei den anderen Temperaturen ist dies nicht nöthig, falls die Correctionen nicht sehr gross sind.

Diese nämliche corrigirte Endtemperatur τ' ist dann auch als die Endtemperatur des eingetauchten Körpers zu nehmen und nicht etwa die abgelesene Endtemperatur θ_{10}.

Es könnte scheinen, dass für den Temperaturabstieg des auf t^0 erhitzten Körpers die Differenz $t - \theta_{10}$ zu nehmen sei, aber das wäre ein Irrthum, denn auch der eingetauchte Körper nimmt an den Verlusten Theil, auch für seine Endtemperatur gilt also die Correction, durch deren Anbringung eben jener Zustand hergestellt wird, als ob gar kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattgefunden hätte. Wir machen auf diesen Umstand deshalb besonders aufmerksam, weil er bereits missverstanden worden ist.

Ist also p das Gewicht des erhitzten Körpers, t^0 seine Temperatur, w der Wasserwerth des Calorimeters sammt Inhalt, θ_0 seine Anfangs-, θ_n seine Endtemperatur, C die Correction der Endtemperatur, so ist die specifische Wärme zu berechnen nach der Formel:

$$c = \frac{w[\theta_n + C - \theta_0]}{p[t - (\theta_n + C)]}.$$

Die hier mitgetheilte Correctionsmethode lässt sich nun nicht allein für Bestimmungen der specifischen Wärme, sondern für alle Arten calorimetrischer Messungen in Anwendung bringen.

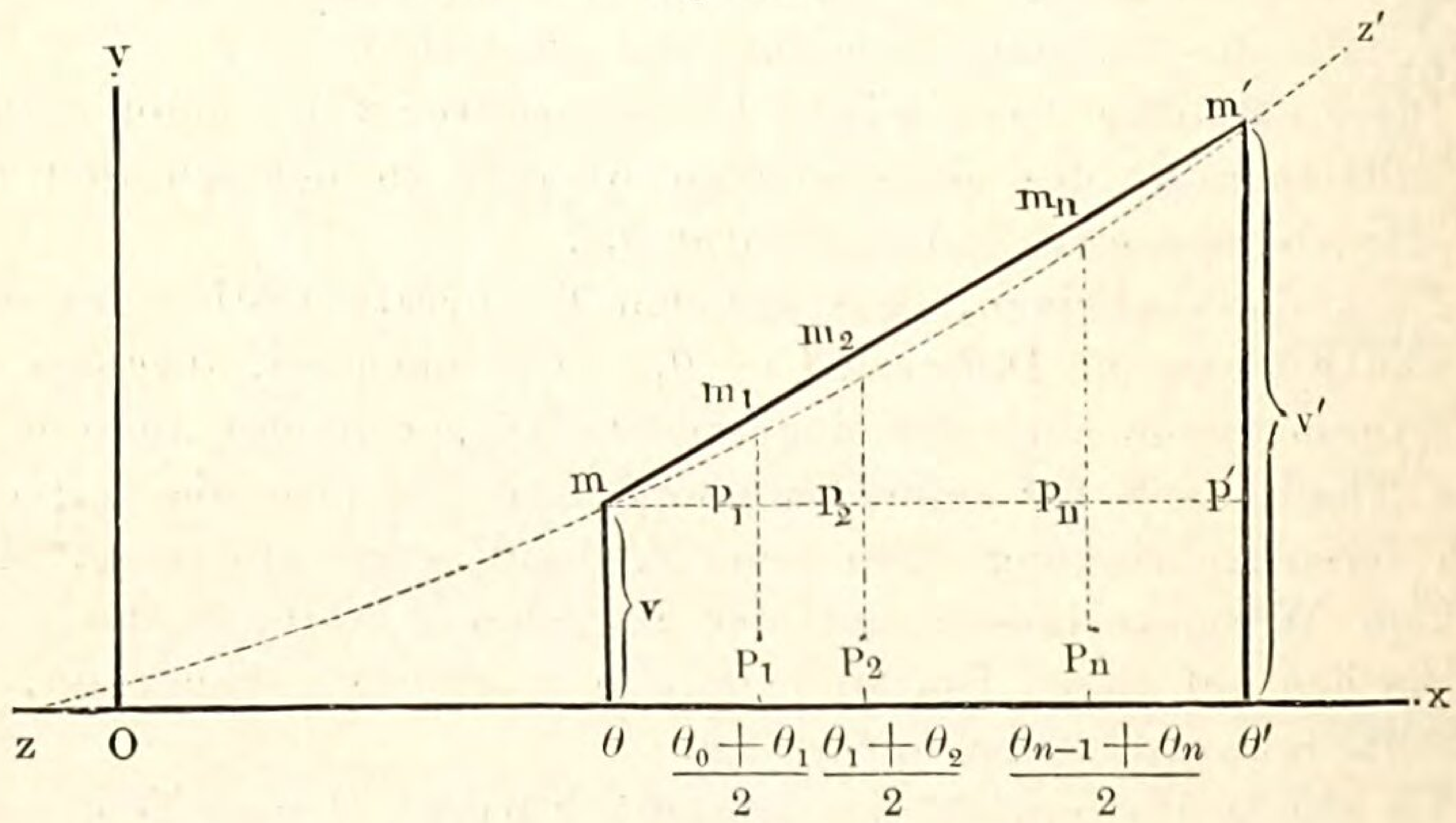
Correctionsmethode von Régnault. Dieselbe ist als 74
eine weitere Verbesserung der im vorigen Paragraphen besprochenen Methode zu betrachten und ist überhaupt die vollkommenste aller dieser Methoden.

Die Annahme nämlich, dass die Verluste des Calorimeters den Temperaturüberschüssen desselben proportional seien, trifft nicht genau

zu, und zwar nicht so sehr deshalb, weil das von Newton aufgestellte Proportionalitätsgesetz nicht ganz genau gültig ist, sondern weil die verdampfende Wasseroberfläche eine Quelle weiterer Wärmeverluste ist. Man kann sich leicht überzeugen, dass ein Calorimeter bei Gleichheit seiner Temperatur mit der Umgebungstemperatur Wärme abgiebt und dass das Gleichgewicht erst eintritt, wenn die Calorimetertemperatur unter die Umgebungstemperatur gesunken ist. Da ausserdem diese Kältequelle bei höherer Temperatur in Folge rascherer Verdampfung an Einfluss zunimmt, so folgt daraus, dass überhaupt die der oben beschriebenen Correctionsrechnung zu Grunde gelegte Proportionalität zwischen Temperaturüberschuss und Verlust nicht genau zutreffen kann.

Trägt man daher auf der Abscissenaxe des Coordinatensystems, Fig. 195, die Temperaturüberschüsse des Calorimeters, als zugehörige Ordinaten die Temperaturverluste pro Minute auf, so erhält man in

Fig. 195.



der Regel statt einer durch den Anfangspunkt gehenden Geraden eine schwach gekrümmte, die Abscissenaxe auf der negativen Seite durchschneidende Curve $z\,z'$. Die genaueste Methode bestände nun darin, durch besondere Versuche über die Erkaltung des Calorimeters bei den vorkommenden mittleren Temperaturen diese Verlustcurve zu ermitteln und aus derselben die betreffenden Verluste für die einzelnen Minuten während des Mischungsversuches zu entnehmen, statt dieselben unter Annahme des Proportionalitätsgesetzes zu berechnen. Zu diesem Zwecke bringt man nach Beendigung des Mischversuches das gefüllte Calorimeter sammt eingetauchtem Körper auf eine Reihe von Temperaturen zwischen θ_0 und θ_n und beobachtet für jeden dabei stattfindenden Temperaturüberschuss den zugehörigen Temperaturverlust pro Minute. Mit diesen Werthen construirt man die Curve Fig. 195, der man dann die Ordinaten für die Berechnung der Verluste in den einzelnen Minuten der Hauptperiode entnimmt.

Régnault hat in der That stets, „um zu sehen, was vorgeht", diese graphische Operation ausgeführt. Man kann aber das Verfahren, ohne an Genauigkeit wesentlich einzubüssen, auf folgende Weise vereinfachen und durch eine Rechnungsoperation ersetzen [1]).

Für das Erste betrachtet man das Curvenstück zwischen m und m' als geradlinig, d. h. man nimmt an, dass die Verluste innerhalb des Temperaturintervalles θ bis θ' proportional den Temperaturüberschüssen verlaufen. Man bestimmt demnach nur für diese zwei der Anfangs- und der Endtemperatur nahe gelegenen Temperaturen die zugehörigen Verluste v und v', woraus sich dann die für die dazwischen gelegenen Temperaturen geltenden Verluste durch geradlinige Interpolation ergeben. Ferner kann man in den meisten Fällen, wo der Wasserwerth des eingetauchten Körpers nur einen kleinen Bruchtheil des Gesammtwasserwerthes ausmacht, annehmen, dass das mit Wasser allein gefüllte Calorimeter dieselben Verluste erleidet, wie das mit dem Wasser und dem eingetauchten Körper gefüllte. Man hat dann nicht nöthig, nach dem Versuche das Calorimeter noch einmal bis zur Anfangstemperatur abzukühlen, sondern man entnimmt den Werth von v einer Beobachtungsreihe während einer Vorperiode vor dem Einbringen des Körpers. Bleibt die Umgebungstemperatur constant oder ändert sie sich nur stetig, so kann man dann offenbar auch statt der Temperaturüberschüsse die mittleren Calorimetertemperaturen θ und θ' selbst setzen. Das Verfahren ist also dann folgendes:

Man theilt die Zeit des ganzen Versuches in drei Perioden, deren erste, die Vorperiode, etwa 10 Zeitintervalle (Minuten, halbe oder drittel Minuten) vor dem Einbringen des erhitzten Körpers; die zweite, Hauptperiode, die Zeitintervalle vom Eintauchen bis zum Beginn der constanten Temperaturänderung; die dritte, Nachperiode, ungefähr 10 weitere Intervalle umfasst. Aus den Ablesungen der Vor- und Nachperiode entnimmt man die Verluste v und v' per Intervall für die Mitteltemperaturen θ und θ', welche man als Coordinaten aufträgt, $O\theta$ und $O\theta'$, θm und $\theta m'$, Fig. 195. Die mittleren Temperaturen $\frac{\theta_0 + \theta_1}{2}, \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \cdots$ der einzelnen Intervalle der Hauptperiode trägt man dann als Abscissen auf und sucht die zugehörigen Ordinaten,

[1]) Die Ersetzung des graphischen Verfahrens durch die unten abgeleitete, als „Régnault-Pfaundler'sche Correctionsformel" bekannte Formel erfolgte in Régnault's Laboratorium durch seine Schüler, zu denen 1864 bis 1865 neben S. A. Ussow auch der Verfasser gehörte. Es ist daher ganz richtig, wie W. Louguinine in seiner Schrift über die Bestimmung der Verbrennungswärme (Berlin 1897) S. 28 bemerkt, dass der verstorbene Ussow dabei betheiligt war. Publicirt wurde diese Rechnungsmethode zuerst vom Verfasser in Pogg. Ann. **129**, 102 (1866) (siehe auch Wiedem. Ann. **8**, 337). Berthelot hat dann viel später (Méthodes calorimétriques, Ann. de Chim. et de Phys. XXIX, p. 185) dieselbe nochmals als neu beschrieben.

welche dann die Verluste v_1, v_2, v_3.... dieser einzelnen Intervalle abgeben. Diese geben dann addirt die gesuchte Correction. Diese Correction wird nun durch eine Rechnung ersetzt. Man hat nämlich in Fig. 195 für irgend eine der Ordinaten, z. B. für jene des nten Intervalles

$$m_n P_n = m_n p_n + p_n P_n = m_n p_n + v,$$

ferner gilt

$$m_n p_n : p_n m = m' p' : p' m,$$

oder nach Substitution

$$m_n p_n : \left[\frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \theta\right] = (v' - v) : (\theta' - \theta),$$

woraus folgt

$$m_n p_n = \frac{v' - v}{\theta' - \theta}\left[\frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \theta\right].$$

Mithin ist der Verlust während des nten Intervalles der Hauptperiode $m_n P_n = v_n$ gegeben durch

$$v_n = v + \frac{v' - v}{\theta' - \theta}\left[\frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - \theta\right].$$

Addirt man daher alle Einzelverluste, bildet also den Ausdruck für $v_1 + v_2 + v_3 + \cdots$ bis v_n, wobei man also die Anzahl der Intervalle der Hauptperiode mit n bezeichnet, so erhält man die Summe der Verluste Σv:

$$\Sigma v = nv + \frac{v' - v}{\theta' - \theta}\left[\frac{\theta_0 + \theta_1}{2} + \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} + \cdots \right.$$
$$\left. + \frac{\theta_{n-1} + \theta_n}{2} - n\theta\right]$$
$$= nv + \frac{v' - v}{\theta' - \theta}\left[\frac{\theta_0 + \theta_n}{2} + \Sigma_1^{n-1}\,\theta - n\theta\right]. \quad \cdot \cdot \cdot \quad 1)$$

Dieses ist die Correction der Endtemperatur. Wir wiederholen, dass darin bedeuten:

n die Anzahl der Intervalle der Hauptperiode,
v den Verlust an Temperatur pro Intervall der Vorperiode,
θ die mittlere Temperatur des Calorimeters während derselben,
v' den Verlust an Temperatur pro Intervall der Nachperiode,
θ' die mittlere Temperatur des Calorimeters während derselben,
θ_0 und θ_n die Anfangs- und Endtemperatur der Hauptperiode,
$\Sigma_1^{n-1}\,\theta = \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \cdots + \theta_{n-1}$ die Summe aller abgelesenen Calorimetertemperaturen der Hauptperiode mit Ausnahme der ersten und letzten.

Wie man sieht, geht die Umgebungstemperatur gar nicht in die Rechnung ein. Sollte sie sich auch während des Versuches allmälig ändern (plötzliche Aenderungen sind ohnedies zu vermeiden), so hätte dies nur eine Aenderung des Verlaufes der Verlustcurve zur Folge; die-

selbe wird aber ohnedies durch allerlei Einflüsse, als Verdampfung, Wärmeerzeugung durch Rühren, Zuführen von Wärme vom Beobachter oder vom Erhitzungsapparate etc. etwas modificirt. Alle diese Einflüsse, wenn dieselben nur auch während der Vor- und Nachperiode vorhanden sind, werden durch das Verfahren selbst berücksichtigt und deshalb eben ist diese Methode sehr zu empfehlen.

Die Correction Σv kann positiv oder negativ sein, je nachdem die Verluste oder Aufnahmen überwiegen. Es giebt dabei überhaupt vier mögliche Fälle, nämlich:

1. das Thermometer sinkt während der Vor- und während der Nachperiode, die Correction ist positiv;
2. das Thermometer steigt während der Vor- und während der Nachperiode, die Correction ist negativ;
3. das Thermometer steigt während der Vorperiode und sinkt während der Nachperiode, die Correction kann positiv, negativ oder $= 0$ sein;
4. das Thermometer sinkt während der Vorperiode und steigt während der Nachperiode, die Correction kann positiv, negativ oder $= 0$ sein.

Der letzte Fall kann natürlich nur eintreten, wenn der zu untersuchende Körper nicht als erhitzter, sondern als erkälteter eingeführt wird, was seltener vorkommt. Es könnte nun scheinen, als ob sich der dritte Fall am meisten empfehlen würde, da hierbei die Correction sehr klein gemacht werden kann. Allein der Umstand, dass dabei das Thermometer einmal steigend, dann sinkend beobachtet und hieraus die Differenz $\tau' - \tau$, auf deren genaueste Ausmittelung Alles ankommt, abgeleitet werden muss, lässt mit Rücksicht auf einen todten Gang des Thermometers dieses Verfahren nicht räthlich erscheinen. Der Fall 1 hat den Nachtheil, dass die Zeit der grösseren Verluste verlängert, also die Correction sehr vergrössert wird, auch wird dann das Thermometer während des Abstieges beobachtet, was weniger sicher ist, als während des Anstieges.

Offenbar ist also der Fall 2 der günstigste. Das Calorimeter wird mit einer so niedrigen Anfangstemperatur begonnen, dass es nach dem Versuche auch noch ein wenig unter der Umgebungstemperatur bleibt, so dass es stets nur steigend beobachtet wird. Die Correction fällt dann doch klein aus, da die niedere Anfangstemperatur nur kurze Zeit andauert. Nur darf man nie eine so tiefe Anfangstemperatur wählen, dass etwa der Thaupunkt erreicht wird und sich das Calorimeter mit Wasser beschlägt.

Zum Schlusse wollen wir noch ein Beispiel vorführen, wo diese günstigen Bedingungen erfüllt sind. Es ist die specifische Wärme einer Glassorte zu bestimmen. Der angewendete Erhitzungsapparat nehme von der in erbsengrosse Stücke zerschlagenen Glasmasse 56,270 g auf.

Das Gewicht des messingenen Calorimeters sammt Rührer betrage 21,534 g, was, mit der specifischen Wärme des Messings 0,0939 multiplicirt, den Wasserwerth 2,02 giebt. Dazu gerechnet den Wasserwerth des Thermometers 0,62, erhalten wir zusammen 2,64. Füllen wir also dieses Calorimeter mit 197,36 g Wasser, so erhalten wir einen Gesammtwasserwerth von 200 g. Nachdem die Erhitzung im Dampf lange genug gedauert, lesen wir den Barometerstand ab. Er betrage, auf 0^0 reducirt, 717,82 mm, was einer Siedetemperatur $t = 98{,}41^0$ entspricht. Nun beginnt das Rühren und das Beobachten des Thermometers, dessen Ablesungen nebst dem Rechnungsschema folgende sind:

Uhren-signal	Ab-lesung		
0	9,95	$\theta = 10{,}00$	$v = -0{,}01$
10 ... $\theta_0 =$	10,05	... Anfang der Hauptperiode	
11	12,5		
12	13,5		$n = 6$, $n\theta = 60{,}00$
13	14,2		$nv = -0{,}06$
14	14,65		
15	14,70		
16 ... $\theta_n =$	14,71	Ende der Hauptperiode.	
17	14,71		
18	14,71		
19	14,71		
20	14,71		
21	14,72	$\theta' = 14{,}72$ (aus 17–26)	$v = -\ 0{,}002$
22	14,72		$v' - v = +\ 0{,}008$
23	14,72		$\theta' - \theta = 14{,}72 - 10{,}00 = 4{,}72$
24	14,72		$\frac{\theta_0 + \theta_n}{2} = \frac{10{,}05 + 14{,}71}{2} = 12{,}38$
25	14,72		
26	14,73		

$$\Sigma_1^{n-1}\ \theta = 12{,}5 + 13{,}5 + 14{,}2 + 14{,}65 + 14{,}70 = 69{,}55$$

$$\Sigma v = -\ 0{,}06 + \frac{0{,}008}{4{,}72}\left[12{,}38 + 69{,}55 - 60{,}00\right] = -\ 0{,}023.$$

Die wegen der Wärmeeinflüsse der Umgebung corrigirte Endtemperatur ist daher $= 14{,}72 - 0{,}023 = 14{,}697$. Jetzt sind noch sowohl Anfangs- als Endtemperatur von allen sonstigen Fehlern wegen Kaliber, vorstehenden Fadens, Nullpunktscorrection etc. zu befreien. Wollte man das an allen Thermometerablesungen zuvor thun, so würde dies eine unnöthige Mühe machen, da zum Zwecke der Ausmittelung der Correction Σv die uncorrigirten Ablesungen genügen. (Hat das Thermometer eine willkürliche Scala, so rechnet man bis hierher nach den Scalentheilen desselben und verwandelt sie jetzt erst in Celsiusgrade.) Auf diese Weise wurde in unserem Beispiele unter Zuhülfenahme einer hier nicht aufgeführten Correctionstabelle erhalten:

Anfangstemperatur: 10,05,	Correction $= -0{,}030$,	Corrig. Anfangstemp.	$\tau = 10{,}02$
Endtemperatur: 14,697,	„ $-0{,}037$,	„ Endtemperatur	$\tau' = 14{,}66$
		Temperaturanstieg	$\Delta = 4{,}64$

daher die specifische Wärme des Glases

$$c = \frac{200 \times 4{,}64}{56{,}27 \times (98{,}41 - 14{,}66)} = 0{,}197.$$

Die Bestimmung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten kann ebenfalls nach der in den vorangegangenen Paragraphen beschriebenen Methode ausgeführt werden. Handelt es sich dabei um die mittlere specifische Wärme innerhalb solcher Temperaturintervalle, welche bis 100° und darüber hinausreichen, so taucht man die in eine Glaskugel (Platinkugel) eingeschlossene erhitzte Flüssigkeit in das Wasser des Calorimeters. Soll dagegen die specifische Wärme der Flüssigkeit im Bereiche der Zimmertemperaturen bestimmt werden, so füllt man dieselbe ins Calorimetergefäss und taucht einen erhitzten Körper bestimmter Temperatur und bekannter specifischer Wärme in dieselbe. Zu letzterem Zwecke empfehlen sich Kupferspäne (Drahtstücke, Scheiben etc.) oder andere gut leitende Körper von bekannter specifischer Wärme.

Methode mittelst des Calorifers von Andrews. Die 75
specifische Wärme von Flüssigkeiten in dem Bereiche der Zimmertemperaturen lässt sich am bequemsten nach einer von Th. Andrews[1]) schon 1845 erdachten Methode mittelst eines Apparates bestimmen, dem wir nach dem Vorschlage von Hirn, welcher[2]) einen ähnlichen Apparat construirt hat, den passenden Namen Calorifer (Wärmeüberträger) beilegen wollen.

Andrews' Calorifer besteht aus einem sehr grossen Quecksilberthermometer, dessen 50 mm langes, 12 mm im Durchmesser haltendes Gefäss 300 g Quecksilber enthält und so adjustirt ist, dass bei 100° die Quecksilberkuppe an einer Marke nahe am oberen Ende der Röhre steht. Dieses Instrument wird ein wenig über diesen Stand erhitzt, dann dem Calorimeter genähert und im Moment, in welchem beim Abkühlen die erwähnte Marke erreicht wird, ins Calorimeter getaucht. Offenbar hat dann der eingetauchte Körper immer dieselbe Temperatur, welche auf diese Weise viel sicherer bestimmt wird, als durch ein daneben befindliches Thermometer oder auf eine andere Weise. Der Wasserwerth des eingetauchten Körpers wird durch einen Versuch, wobei das Calorimeter mit Wasser gefüllt ist, ermittelt.

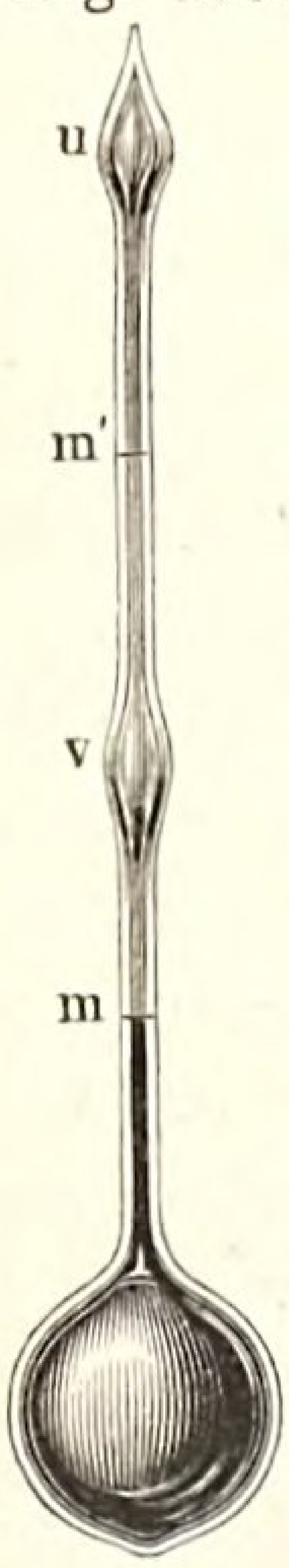
Noch vortheilhafter ist es, zwei Marken anzubringen, deren obere den Moment des Eintauchens, deren untere den des Wiederherausziehens angiebt. Fig. 196 (a. f. S.) zeigt das vom Verfasser

[1]) Ann. d. Chim. et d. Physique, 3. Ser. XIV, p. 29.

[2]) Compt. rend. 70, 594.

benutzte Instrument, welches sich bei sehr zahlreichen Versuchen recht gut bewährt hat. Die Kugel *V* hat 44 mm Durchmesser und fasst 606 g Quecksilber. Zwischen den Marken *m* und *m'* haben 6,8 g Quecksilber Raum. Die Erweiterung *v* zwischen den beiden Marken gestattet, die Röhre abzukürzen, der leere Raum *u* am oberen Ende schützt vor dem Zerspringen bei Ueberhitzung, auch dient der Knopf daselbst zum sicheren Halten und Aufhängen des Apparates.

Fig. 196.



Durch die Anbringung der zweiten Marke werden mehrere Vortheile gewonnen. Einmal entfällt die Nothwendigkeit einer genauen Kenntniss der Temperatur, bei welcher das Quecksilber an der oberen Marke steht, denn das Wärmequantum, welches der Apparat an das Calorimeter abgiebt, während sein Quecksilber von *m'* bis *m* sinkt, ist ein- für allemal dasselbe. Dann wird der Versuch dadurch sehr abgekürzt, dass man nicht zu warten braucht, bis die letzten Reste von Wärme ausgetreten sind, und deshalb auch genauer, da die Wärmeeinflüsse der Umgebung geringer werden.

Endlich wird auch der Fehler durch Volumänderungen wegen dauernder Glasausdehnung (Nullpunktsdepression) nahe compensirt. Die untere Marke ist so angebracht, dass das Quecksilber ungefähr bei 25^0 daselbst steht [1]) Beim Versuche erhitzt man den Apparat in einem Quecksilberbade, in welchem er ruhig schwimmt, bis der Faden etwas über die Marke *m'* reicht, hebt heraus, nähert sich dem Calorimeter, taucht im Momente, wo die Marke *m'* erreicht wird, unter, setzt das Rühren, das vorher schon begonnen, fleissig fort, und hebt nach wenigen Minuten, in dem Momente, wo die untere Marke *m* erreicht wird, rasch wieder heraus. Im Momente des Eintauchens wird wegen Contraction des Gefässes der Quecksilberfaden weit emporgeschleudert, was aber keinen Nachtheil bringt.

Im Uebrigen verfährt man, wie früher beschrieben wurde, indem man mittelst Vor- und Nachperiode die Correctionen ausmittelt. Das übergeführte Wärmequantum ist durch Versuche mit Wasser empirisch ein- für allemal auszumitteln.

Da Bestimmungen der specifischen Wärme von Flüssigkeiten häufig erfordert werden und das angegebene Verfahren wohl das bequemste und schnellste ist, so lohnt es sich wohl auch, über die erreichbare Genauigkeit einige Betrachtungen anzustellen, wobei die eben angeführten Dimensionen zu Grunde gelegt werden sollen.

1. Der Wasserwerth von 606 g Quecksilber beträgt 20 g Wasser. Bei einem Temperaturabstiege von 100 bis 25 werden also

[1]) Im Sommer empfiehlt sich ein höherer, im Winter ein tieferer Stand der unteren Marke.

ungefähr 1500 Calorien abgegeben, welche in einem Calorimeter, welches 300 ccm Wasser enthält, ungefähr 5° Temperaturanstieg geben. Lässt sich dieser auf $^1/_{100}$ Grad genau bestimmen, so ist die Messung auf $^1/_{500} = 0{,}002$ ihres Werthes genau.

Eine grössere Genauigkeit ist überhaupt nicht zu erreichen, da das Thermometer nicht mehr zu leisten vermag. Es handelt sich also darum, ob die übrigen Fehler nicht diesen Betrag erheblich übersteigen.

2. Die Beobachtung an den Marken lässt sich auf etwa 1 mm genau erhalten. Da die Röhre leicht so eng gemacht werden kann, dass 1 Grad 10 mm Länge entspricht, so ist die Temperatur auf $^1/_{10}$ Grad, also der ganze 75 Grade betragende Temperaturabstieg auf $^1/_{750} = 0{,}0013$ seines Werthes genau.

3. Das über m emporgestiegene Quecksilber hat beim Zurückfliessen eine von Fall zu Fall etwas verschiedene Temperatur. Angenommen, diese Verschiedenheit betrage sieben ganze Grade, so würde dies, da der Wasserwerth dieses Quecksilbers 0,22 g ausmacht, einer Wärmemenge von 1·54 Calorien entsprechen, also die ganze übertragene Wärmemenge, sowie das schliessliche Resultat um 0,001 alteriren.

4. Der Glasstiel wird verschieden weit ins Calorimeter eingetaucht. Da nur die Kugel und nicht der Stiel ins Quecksilberbad getaucht wird, so ist diese Temperatur nicht sehr variabel. Angenommen, diese Abweichung betrage von einem Falle zum anderen ebenfalls sieben ganze Grade, so beträgt dies, da der Wasserwerth des 7 mm dicken Stieles von 1 cm Höhe sich zu 0,2 berechnet, 1,4 Wärmeeinheiten. Da man leicht die eingetauchte Länge bis auf 1 cm genau einhalten kann, so beträgt also auch dieser Fehler nur 0,001 des Schlussresultates.

5. Das Quecksilber der Kugel hat während des Versuches nicht überall dieselbe Temperatur. Soll trotzdem die abgegebene Wärmemenge bei gleicher Volumverminderung immer die gleiche sein, so muss sowohl Ausdehnungscoëfficient als specifische Wärme des Quecksilbers bei verschiedenen Temperaturen constant sein. Dies ist nun zwar nicht genau, aber nahe genug der Fall. Ausserdem darf angenommen werden, dass die am Ende vorhandene ungleiche Vertheilung der Temperatur in den verschiedenen Versuchen in derselben Weise auftritt und daher dadurch eliminirt werden kann, dass man die Constante des Instrumentes empirisch durch Versuche mit Wasser ausmittelt. Auch die Wärmeverluste während des Ueberführens ins Calorimeter werden auf diese Weise eliminirt.

Hirn hat ein ähnliches Instrument unabhängig erfunden[1]); dasselbe besteht aus einem Blechcylinder und ist mit Wasser statt mit Quecksilber gefüllt, dem zur Vermeidung des Hängenbleibens in der eingesetzten Capillarröhre etwas Weingeist oder Seife zugesetzt wurde.

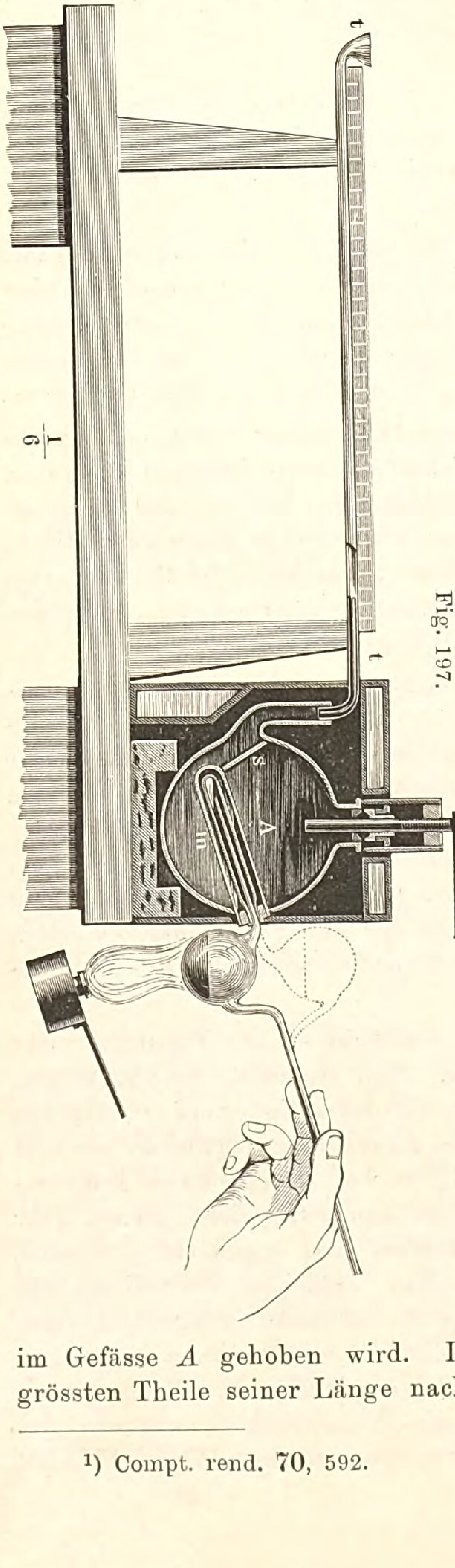


Fig. 197.

76 **Das Quecksilbercalorimeter von Favre und Silbermann.** Dieses Instrument beruht gewissermaassen auf der Umkehrung des dem Calorifer von Andrews zu Grunde liegenden Princips. Bei diesem wird die vom heissen Quecksilber abgegebene Wärme aus der Volumabnahme desselben ermittelt. Beim Quecksilbercalorimeter wird die vom kalten Quecksilber aufgenommene Wärmemenge aus dessen Volumzunahme ermittelt. Andererseits hat das Quecksilbercalorimeter auch Aehnlichkeit mit Bunsen's Eiscalorimeter, nur dass an die Stelle der Volumänderung durch Schmelzen die Volumänderung durch Ausdehnung tritt.

Fig. 197 zeigt das besprochene Instrument im Verticaldurchschnitt. Der ungefähr 1 Liter haltende, mit Quecksilber gefüllte Ballon *A* aus Glas oder Eisen hat drei Oeffnungen; in die eine derselben ist ein unten geschlossenes Rohr *m* von dünnem Eisen- oder Platinblech eingesetzt. Ein Glasstäbchen *s* hindert, dass die Röhre *m* durch das Quecksilber im Gefässe *A* gehoben wird. In die zweite Oeffnung ist ein dem grössten Theile seiner Länge nach horizontal laufendes Thermometer-

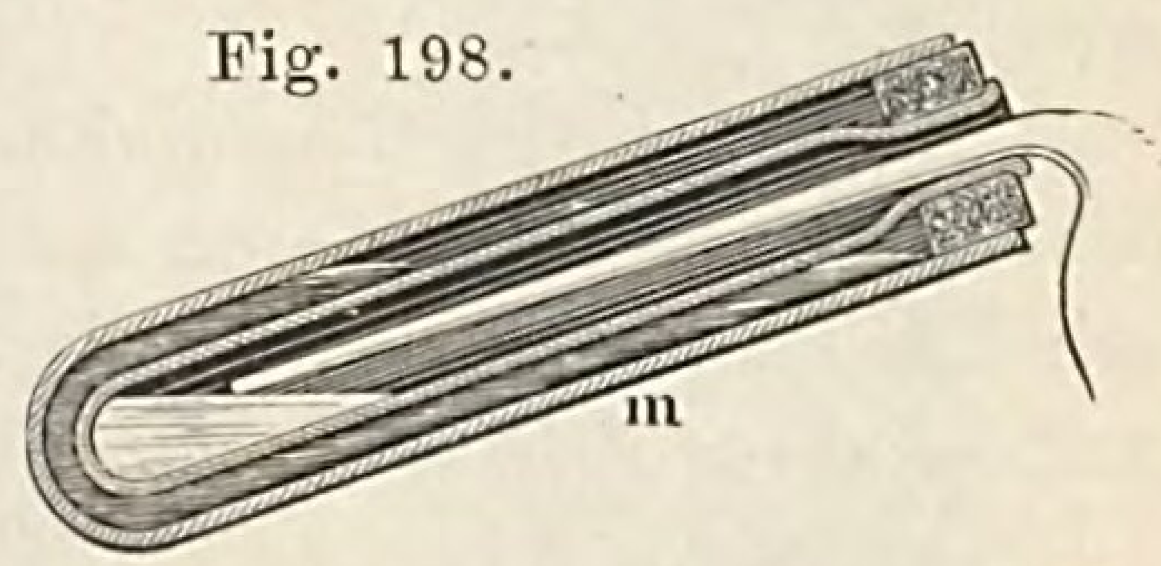
[1]) Compt. rend. 70, 592.

rohr t eingesetzt; der Stand der Quecksilbersäule in diesem Rohre wird auf einer in Millimeter getheilten Scala abgelesen. Durch die dritte Oeffnung ragt von oben her ein Stahlstempel in das Quecksilber des Gefässes A herab, welcher an seinem oberen Ende mit Schraubenwindungen versehen ist, so dass man ihn durch Drehen dieser Schraube nach Belieben tiefer in das Gefäss A hineinschieben oder ihn mehr herausziehen kann, wodurch man den Stand der Quecksilbersäule im Thermometerrohre t so reguliren kann, dass dieselbe beim Beginn des Versuches genau auf dem Nullpunkte der Scala steht.

Der Ballon A, auf einem Stücke Kork stehend, befindet sich in einem mit schlechten Wärmeleitern auszufüllenden Raume, welcher zur Abhaltung äusserer Wärmeeinflüsse theilweise mit einer Wasserschicht umgeben ist.

In dem Metallrohre m befindet sich, wie Fig. 198 deutlicher zeigt, ein ganz dünnwandiges Glasrohr, welches mittelst eines Korkes im Halse von m festgehalten wird. Das Rohr m enthält etwas Quecksilber, so dass das unten geschlossene Ende des Glasrohres, welches wir die Mischungskammer nennen wollen, mit Quecksilber umgeben ist, und die in der Mischungskammer entwickelte Wärme leicht zum Quecksilber übergeht, welches das Rohr m umgiebt.

Fig. 198.



Die Graduirung dieses Instrumentes wurde nun nach einem Princip ausgeführt, durch welches jede Correction in Beziehung auf die Masse und die specifische Wärme der Substanzen, welche das Calorimeter bilden, unnöthig ist; es wurde nämlich ermittelt, um wie viel Theilstriche der Scala die Quecksilbersäule im Rohre t voranschreitet, wenn dem Quecksilber der Kugel A eine Wärmeeinheit zugeführt wird.

Diese Bestimmung wurde nun in folgender, allerdings nicht sehr genauen Weise ausgeführt: In der Kugel einer eigenthümlich geformten Pipette (Fig. 197) wurde mittelst einer Weingeistlampe eine bestimmte Quantität Wasser ins Kochen gebracht und dann dieses kochende Wasser durch Umkehren der Pipette in die Mischungskammer ausgeleert. War vorher die Quecksilbersäule in t auf den Nullpunkt eingestellt worden, so wird sie nun um eine bestimmte Anzahl von Graden vorrücken. Sobald sie stationär geworden ist, wird mit einem empfindlichen Thermometer die Temperatur des Wassers in der Mischungskammer gemessen, woraus sich dann ergiebt, um wie viel Grade die Temperatur dieses Wassers (dessen Menge genau ermittelt werden muss) vom Siedepunkte an erkaltete, wie viel Wärmeeinheiten also an das Quecksilber abgegeben wurden. Bei einem derartigen Versuche wurden 6,23 g kochenden Wassers (der Siedepunkt war gerade 99,8^0) in das Mischungsgefäss ausgeleert. Während es bis auf 28^0, also um $99{,}8 - 28 = 71{,}8^0$ erkaltete, war die Quecksilbersäule in t vom Nullpunkte der Theilung

um 137 mm vorgeschritten und war in dieser Stellung für einige Zeit stationär geworden, um alsdann zurückzugehen. Das Wasser hatte also abgegeben

$$71,8 \cdot 6,23 = 447 \text{ Wärmeeinheiten},$$

und diese 447 Wärmeeinheiten machen die Quecksilbersäule in t um 137 mm vorangehen. Einer Wärmeeinheit, welche dem Quecksilber in A zugeführt wird, entsprechen also $\frac{137}{447} = 0,306$ mm der am Rohre t angebrachten Scala.

Das Quecksilbercalorimeter wurde von Favre und Silbermann nicht so sehr zu Bestimmungen der specifischen Wärme als zu anderen calorimetrischen Messungen verwendet, auf welche wir später zu sprechen kommen werden.

Statt des kostspieligen und wegen seines Gewichtes unbequemen Quecksilbers ist auch Alkohol zur Füllung dieses Instrumentes benutzt worden.

Bezüglich der Genauigkeit der mit dem Quecksilbercalorimeter zu erhaltenden Resultate sind später, insbesondere von Thomsen, Zweifel erhoben worden. Jedenfalls erfordert dasselbe eine sehr umsichtige und erfahrene Behandlung.

77 **Das Stromcalorimeter von Pfaundler.** Bei den beschriebenen Methoden handelte es sich stets darum, dem flüssigen Körper, dessen specifische Wärme zu bestimmen ist, eine bekannte Wärmemenge zuzuführen und die Temperatursteigerung zu messen, die er dadurch erfährt. Diese Wärmemenge wird durch einen zweiten höher erhitzten Körper von aussen zugeführt. Dabei setzt man sich aber stets zwei entgegengesetzten Fehlerquellen aus. Es kann nämlich leicht von der überzuführenden Wärme unterwegs etwas verloren gehen, oder — falls man den Erhitzungsapparat zu nahe bringt — es wird durch Ausstrahlung des letzteren mehr Wärme zugeführt, als in Rechnung gebracht wird. Beiden Gefahren würde man entgehen, wenn die Wärme nicht ausserhalb erzeugt und dann erst übergeführt, sondern in genau bestimmbarer Quantität im Inneren der Flüssigkeit erzeugt würde, deren specifische Wärme gemessen werden soll.

Diesem Gedankengange folgend, hat der Verfasser[1]) 1869 eine Methode erdacht, bei welcher die durch einen elektrischen Strom in einem Leiter entwickelte Wärmemenge benutzt wird.

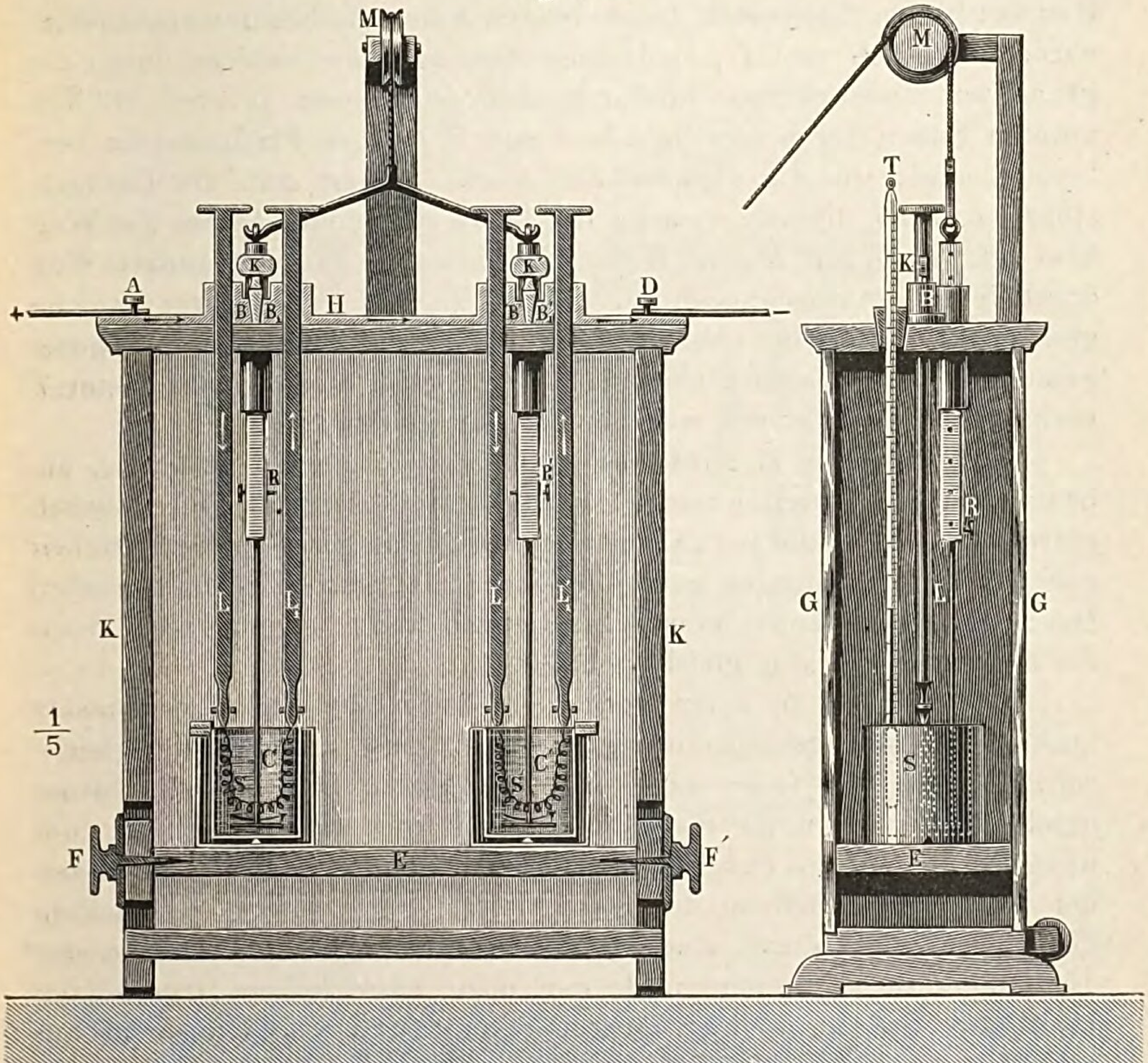
Nach einem von Joule aufgestellten Gesetze sind die in einem Leitungsdrahte durch ein und denselben galvanischen Strom entwickelten Wärmemengen proportional dem Leitungswiderstande.

Taucht man also in zwei gleiche Calorimeter, die mit zwei ver-

[1]) Pfaundler, Ueber eine neue Methode zur Bestimmung der Wärmecapacität von Flüssigkeiten. Wien. Akad. LIX.

schiedenen Flüssigkeiten gefüllt sind, je eine Drahtspirale von gleichem Leitungswiderstande und lässt einen Strom hinter einander durch beide Spiralen hindurchgehen, so werden den beiden Flüssigkeiten gleiche Wärmemengen zugeführt. Ihre Temperaturerhöhungen sind dann ver-

Fig. 199.



kehrt proportional ihren Wasserwerthen, aus denen dann nach Abzug der Wasserwerthe des Gefässes und Thermometers durch Division mit der Masse die relativen specifischen Wärmen erhalten werden.

Ist dann eine der beiden Flüssigkeiten Wasser, so erhält man sofort die specifische Wärme der anderen.

Der vom Verfasser ursprünglich angewendete Apparat ist in Fig. 199 in zwei Verticaldurchschnitten abgebildet.

Innerhalb eines Kästchens mit hölzernen Wänden KK zur Seite und gläsernen Wänden GG vorn und rückwärts, welche letzteren sich emporziehen lassen, ist das Brettchen E mittelst der Knöpfe F und F' höher und tiefer zu stellen. Auf dieser beweglichen Unterlage stehen die beiden Calorimeter C und C', das eine gefüllt mit einer gewogenen

Menge Wasser, das andere ebenso mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. B, B_1, B' und B'_1 sind Messingkörper, die mit dem Leitungsdraht H und durch die Metallconus k und k', welche als „Contactstöpsel" fungiren, eine ununterbrochene Leitung herstellen, welche bei A und D in den Stromkreis einer Batterie von vier bis acht Bunsen'schen Elementen (oder besser Accumulatoren) eingeschaltet wird. L, L_1, L' und L'_1 sind dicke Messingdrähte, welche durch die genannten Messingkörper hindurchgehen und wovon je zwei an den unteren Enden durch eine Spirale S und S' dünnen Platindrahtes verbunden sind, wie die Figur näher zeigt. Nimmt man die Contactstöpsel k und k' heraus, so muss der bei A eintretende Strom den Weg über $BLSL_1B_1HB'L'S'L'_1B'_1$ nach D nehmen, da jeder andere Weg durch Isolirung verschlossen ist. R und R' sind zwei Rührer, welche gleichzeitig durch eine über die Rolle M gelegte Schnur in Bewegung gesetzt werden. Endlich sind noch zwei gleiche feine Thermometer T vorhanden. Der Versuch wird in folgender Weise durchgeführt:

Das Brettchen E wird gesenkt, die Calorimeter entfernt, die beiden Spiralen durch kurze Stromschliessung erwärmt und dadurch getrocknet. Die gefüllten Calorimeter werden aufgestellt, die Brettchen gehoben, bis die Spiralen ganz eintauchen, die Rührer in Gang gesetzt. Durch vorübergehendes einseitiges Oeffnen von k oder k' wird dann die Anfangstemperatur gleich gemacht.

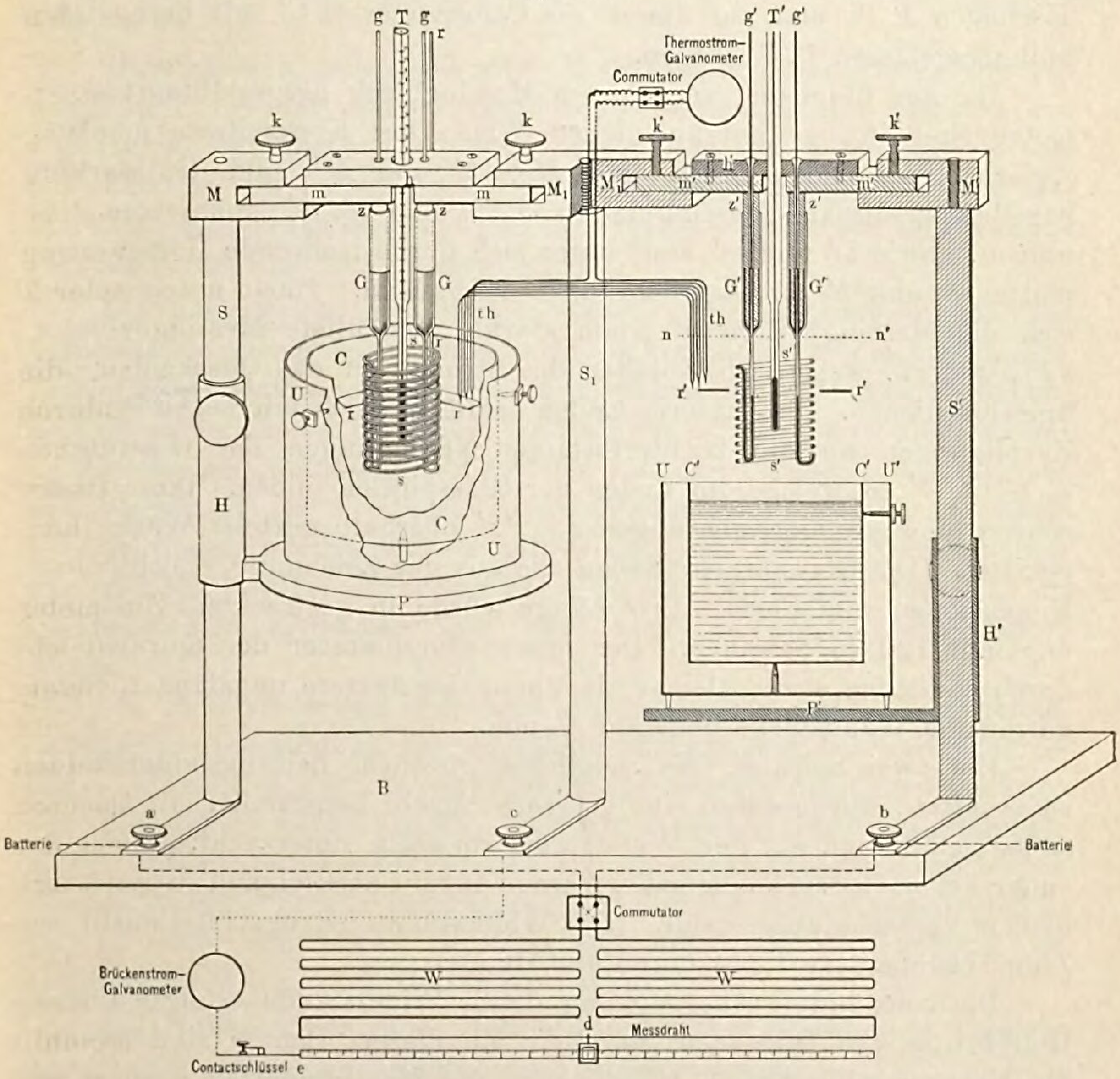
Es wird nun in einer Vorperiode der Gang der Thermometer beobachtet, dann werden mit Beginn einer Minute beide Stöpsel gleichzeitig ausgezogen (oder bei vorher gezogenen Stöpseln der Strom geschlossen) und unter fortwährendem Rühren die Erwärmung um ungefähr fünf Grade fortgesetzt. Hierauf folgt gleichzeitiges Einsetzen der Stöpsel (oder Oeffnen des Stromkreises) und weiteres Beobachten der Thermometer durch eine Anzahl Minuten. Die Correctionen der Endtemperaturen werden nach den oben entwickelten Grundsätzen ermittelt. Jedoch ist hier auch der Rumford'sche Kunstgriff anwendbar, da die Erwärmung proportional der Zeit erfolgt. Wichtig ist die Gleichheit der Spiralenwiderstände. Man prüft sie durch einen Versuch, bei welchem beide Calorimeter mit derselben Flüssigkeit gefüllt sind, und durch einen zweiten Versuch mit vertauschten Calorimetern, wodurch man auch kleine Ungleichheiten der Thermometer eliminiren kann.

Der mitgetheilten Methode könnte der Einwurf gemacht werden, dass bei sehr verschiedener specifischer Wärme der beiden Flüssigkeiten die mittleren Temperaturen, denen die Spiralen während des Stromdurchganges ausgesetzt sind, erheblich von einander abweichen und deshalb auch die Leitungswiderstände verschieden gross werden. Diese Fehlerquelle lässt sich jedoch durch den einfachen Kunstgriff eliminiren, dass man von der Flüssigkeit mit der kleineren specifischen Wärme eine um so viel grössere Masse anwendet, dass die Wasserwerthe in beiden Calorimetern gleich gross werden.

Die Methode setzt ferner voraus, dass die Flüssigkeiten nicht leitend oder doch die Nebenschliessung durch dieselben von verschwindend kleinem Einflusse sei. Es ist dies bei Wasser noch genügend der Fall, dagegen nicht mehr bei Salzlösungen und Säuren.

Jamin, der mehrere Jahre später die Methode als neu beschrieben hat, legte deshalb den Widerstandsdraht in isolirten Windungen an

Fig. 200.



der Aussenseite um das Calorimeter, wobei aber ein grosser Theil der Wärme nach aussen verloren gehen muss.

Auf andere Weise hat der Verfasser später diesen Missstand behoben und eine weitere Verfeinerung der Methode erreicht [1]).

Er verwendete statt der Drahtspiralen feine, mit Quecksilber gefüllte, spiralig gewundene Glasröhren. Die Fig. 200 zeigt den Apparat theils in Perspective, theils im Durchschnitt, die Nebenapparate

[1]) Ueber eine verbesserte Methode, Wärmecapacitäten mittelst des elektrischen Stromes zu bestimmen. Wien. Akad. 100, 1891; Wiedem. Ann.

in schematischer Darstellung. Der das Ganze bedeckende Glaskasten ist fortgelassen.

Auf dem mit Paraffin getränkten Grundbrette B erheben sich drei massive Messingsäulen S, S_1, S', an deren oberen Enden die starken prismatischen Klemmen aus Messing M, M_1, M' angeschraubt und angelöthet sind. An den äusseren Säulen S und S' sind Hülsen H, H' zu verschieben und in beliebiger Höhe festzuklemmen, welche die Tischchen P, P' und auf diesen die Calorimeter C, C' mit deren Umhüllungsgefässen U, U' tragen.

Die aus dünnstem vergoldeten Messingblech hergestellten Calorimeter sind in der gebräuchlichen Weise auf Korkspitzen montirt. Zwischen die Klemmen M und M_1, M und M' sind die starken parallelopipedischen Messingplatten m, m und m', m' einzusetzen. m und m, sowie m' und m' sind unter sich durch isolirende Hartgummiplatten h und h' mittelst Schrauben verbunden. Nach unten setzen sich die Messingplatten in 5 mm starke angelöthete Messingcylinder $z z$, $z' z'$ fort, welche als Zuleiter des Stromes in das Quecksilber der Spiralen dienen. Ihre unteren Enden schliessen sich mit kegelförmigen Zuspitzungen an die trichterförmigen Verengungen der Glasröhren G, G, G', G' an, welche die Enden der Glasspiralen bilden. Diese Glasröhren sind an die Zuleitungen $z z$, $z' z'$ oberhalb mittelst Wachs angekittet. Die Glasspiralen haben die aus der Zeichnung ersichtlichen Dimensionen und Form. Ihre Länge würde in gestrecktem Zustande ungefähr 120 cm betragen. Der innere Durchmesser der Spiralen ist durchschnittlich etwas kleiner als 1 mm, der äussere ungefähr 1,5 mm, mithin die Wandstärke ungefähr $^1/_4$ mm.

Um zwei Spiralen von möglichst gleichem Leitungswiderstande zu erhalten, wurde deren eine grössere Anzahl hergestellt, mit Quecksilber gefüllt und auf den Widerstand vorläufig untersucht. Die einander am nächsten kommenden wurden für die nachfolgend zu beschreibenden Versuche ausgewählt. Ihre Widerstände betrugen bei mittlerer Zimmertemperatur 1,344 und 1,389 Ohm.

Die vollständige Ausgleichung dieser Widerstände erfolgte durch Einführung von Glasfäden $g g$, $g' g'$. Zu diesem Behufe sind sowohl die Hartgummiplatten h, h', als auch die Messingplatten $m m$, $m' m'$ und die Zuleiter $z z$, $z' z'$ mit verticalen Bohrungen von 1,5 mm Weite versehen, so dass die Glasfäden ungehindert bis ans untere Ende der geradlinigen Theile der Spirale eingeführt werden können, in welchen sie durch ihre Reibung in beliebiger Höhe festgehalten werden. Hierdurch war es möglich, den Widerstand einer Spirale um 5 bis 6 Proc. zu erhöhen.

Durch Einführen von Platindrähten statt der Glasfäden war eine etwas geringere V e r m i n d e r u n g des Widerstandes zu erreichen, so dass es gelang, auch ziemlich verschiedene Spiralen auf gleichen Widerstand zu bringen. Ein hoher Grad von Genauigkeit wurde weiter dadurch

erzielt, dass der Kunstgriff angewendet wurde, das Widerstandsverhältniss der beiden Spiralen während der ganzen Zeit des Stromdurchganges zu controliren, beziehungsweise zu messen, indem die Spiralen als Zweige einer Wheatstone'schen Brückenvorrichtung in den Strom eingeschaltet wurden.

Die Figur zeigt in schematischer Anordnung die Wheatstone'sche Brücke und ihre Verbindung, deren Erklärung im dritten Bande nachzulesen ist.

Dabei bieten sich noch zwei Modificationen der Versuchsanordnung dar. Bei der ersten werden die Widerstände der Spiralen auf constantem Verhältnisse erhalten, indem man durch Einschieben von Glasfäden in die geradlinigen Enden der Spiralen eine Querschnittsänderung des Quecksilbers bewirkt, wodurch der Ausschlag des Brückengalvanometers auf Null erhalten wird.

Bei der zweiten Modification lässt man die Aenderungen der Widerstände uncompensirt, misst aber ihr Verhältniss in gleichen kleinen Zeitintervallen während des Stromdurchganges, indem man den Brückencontact entsprechend verschiebt und abliest. Die erstere Modification ist theoretisch vollkommener, da sie von der Constanz des Stromes unabhängig ist; die zweite ist experimentell leichter auszuführen. Beide Modificationen wurden sowohl mit Gleichstrom als mit Wechselstrom durchprobirt, wobei im ersten Falle ein Projectionsgalvanometer, im zweiten ein Dynamometer oder (bequemer) ein Telephon angewendet wurde.

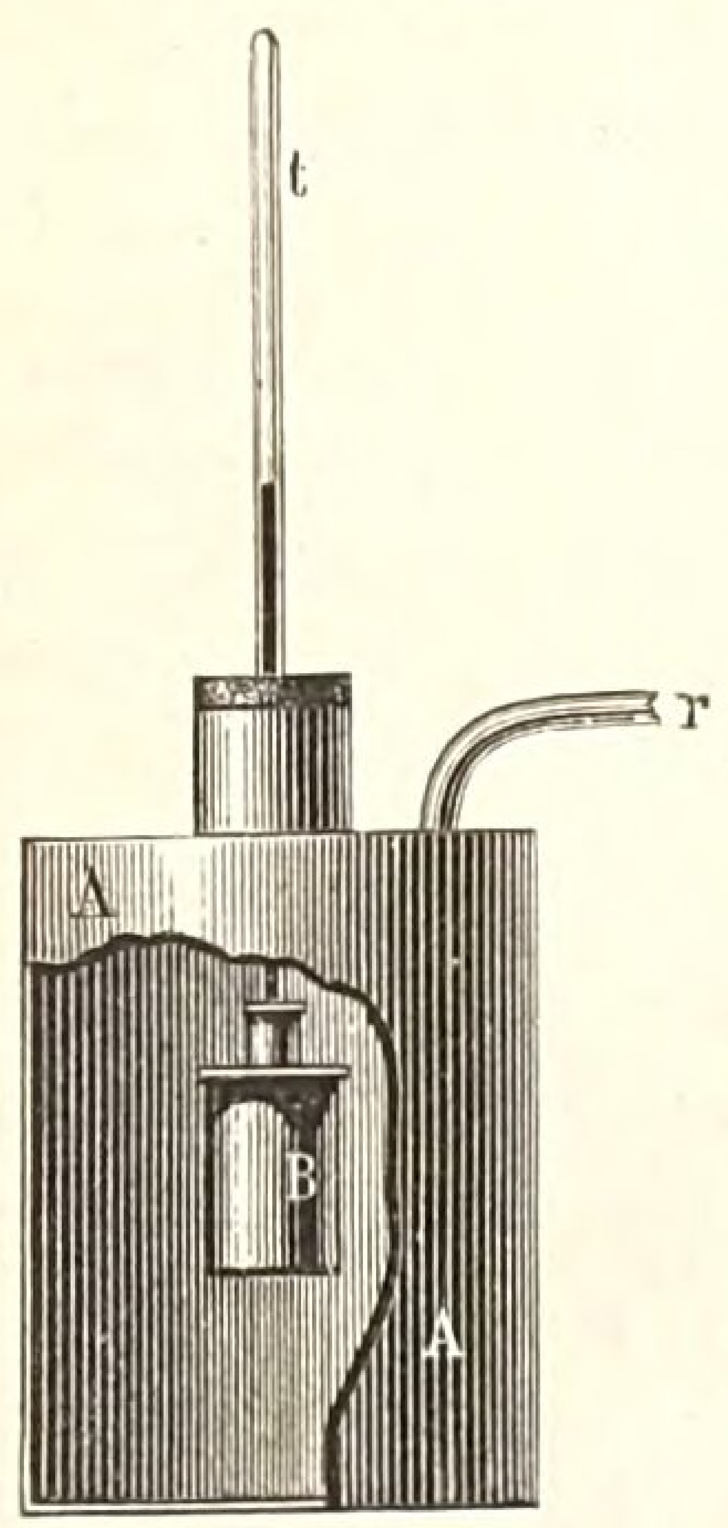
Die Methode erwies sich nach diesen Anordnungen als so genau, dass sie die Genauigkeit der Quecksilberthermometer bei Weitem überholte. Man kann nun aber die Mengenverhältnisse der zu vergleichenden Flüssigkeiten so variiren, dass die Temperaturanstiege einander gleich werden und diese Gleichheit mit grosser Genauigkeit durch eine Thermosäule *th* in Verbindung mit einem (schematisch angedeuteten) Galvanometer controliren, so dass schliesslich die Vergleichung der specifischen Wärme auf Wägungen beruht.

Das Nähere über diese Methode und deren Berechnung muss in der citirten Originalabhandlung nachgelesen werden.

Bestimmung der specifischen Wärme nach der Erkaltungsmethode (Mayer, Dulong und Petit). Wenn ein erwärmter Körper in einen Raum gebracht wird, in dem er nur durch Wärmestrahlung erkalten kann, so wird er unter übrigens gleichen Umständen um so langsamer erkalten, je grösser seine specifische Wärme ist. Darauf gründete zuerst Mayer ein Verfahren, um die specifische Wärme der Körper zu ermitteln; später haben Dulong und Petit nach dieser Methode die specifische Wärme einer Reihe von Körpern mit grosser Sorgfalt bestimmt. 78

Der Apparat, den sie anwandten, hatte ungefähr die Fig. 201 dargestellte Einrichtung. Er besteht aus einem metallenen Behälter *A*, dessen innere Wände mit Russ geschwärzt sind und welcher luftleer gemacht werden kann. In der Mitte dieses Raumes befindet sich ein kleines, aus dünnem Silberblech verfertigtes Büchschen *B*, welches die zum Versuch bestimmte Substanz enthält. Wenn dieser Körper ein fester ist, so wird er gepulvert und das Pulver fest in das silberne Gefäss hineingedrückt. In der Mitte von *B* befindet sich das Gefäss eines Thermometers, welches ringsum von der die Büchse füllenden Substanz umgeben ist. Das Rohr dieses Thermometers kann luftdicht in den Deckel des Gefässes *A* eingesetzt werden. Das Rohr *r* dient zum Evacuiren.

Fig. 201.



Das Silbergefäss wird nun mit der darin enthaltenen Substanz auf 15 bis 20° C. erwärmt und in das Gefäss *A* hineingebracht, welches selbst in ein Wasserbad von constanter Temperatur eingetaucht ist. Nun wird das Gefäss *A* luftleer gemacht, und man beobachtet, wie viel Zeit nöthig ist, damit das Thermometer von einer Temperatur, welche die Temperatur des Wasserbades um 10° übersteigt, um 5° fällt.

Wenn nun die silberne Hülle in gleichen Zeiten gleich viel Wärme ausstrahlt, so ist offenbar der Wärmeverlust, welchen die ganze Masse während der Temperaturerniedrigung von 5° C. erleidet, der Zeit proportional, welche zu dieser Erkaltung nöthig ist.

Gesetzt nun, für irgend eine Substanz sei diese Zeit gleich z, für eine andere sei sie z', so verhalten sich offenbar die während einer Temperaturerniedrigung von 5° C. abgegebenen Wärmemengen wie z zu z'; wenn aber m und m' die Gewichte, c und c' die Wärmecapacitäten der beiden Körper bezeichnen, so sind die Wärmemengen, welche sie während einer Temperaturerniedrigung von 5° C. abgeben, $5\,mc$ und $5\,m'c'$, man hat also

$$\frac{mc}{m'c'} = \frac{z}{z'},$$

und danach lässt sich das Verhältniss der Wärmecapacitäten c und c' berechnen; doch muss man, wenn die Rechnung genaue Resultate geben soll, auch noch die von der Silberhülle selbst und dem Thermometer abgegebene Wärme in Rechnung bringen.

Régnault hat gezeigt, dass diese Methode keine ganz zuverlässigen Resultate geben kann, weil sie Vieles voraussetzt, was nicht bewiesen ist; sie setzt nämlich voraus, dass das Erkalten durch alle

Partien der Substanz gleichmässig vor sich geht und dass alle Substanzen ihre Wärme mit gleicher Leichtigkeit an die Silberhülle abgeben.

Am ehesten sind diese Voraussetzungen bei Flüssigkeiten erfüllt und für diese ist demnach die Methode anwendbar.

Die folgende kleine Tabelle enthält die specifische Wärme einiger Flüssigkeiten, welche Régnault nach der Erkaltungsmethode bestimmt hat:

Terpentinöl	0,423
Alkohol, specifisches Gewicht 0,807 . .	0,602
„ „ „ 0,833 . .	0,665
„ „ „ 0,902 . .	0,843
„ „ „ 0,932 . .	0,986
Benzol	0,386
Schwefelkohlenstoff	0,218
Aether	0,521

Hirn [1]) hat ebenfalls nach der Erkaltungsmethode die specifische Wärme von Flüssigkeiten und zwar bis zu Temperaturen über ihrem Siedepunkte untersucht. Die Flüssigkeiten waren dabei in ein grosses kupfernes Gefäss eingeschlossen und in Communication mit einer drückenden Quecksilbersäule. Durch eine Stopfbüchse ging die Axe einer Rührvorrichtung. Die Temperaturen wurden aus der Ausdehnung der Flüssigkeiten abgeleitet. Näheres über diese Versuche können wir hier nicht mittheilen und verweisen deshalb auf die ausgezeichnete Originalabhandlung oder auf Wüllner's Referat in den „Fortschritten der Physik" 1867, S. 380.

Die specifische Wärme des Wassers. Im §. 68 wurde 79
bereits mitgetheilt, dass die specifische Wärme der Körper keine ganz constante Grösse, sondern mit der Temperatur veränderlich ist. Beim Wasser ist diese Aenderung verhältnissmässig gering und wird daher oft vernachlässigt. Da aber gerade das Wasser als Vergleichsflüssigkeit dient und im Mischungscalorimeter am häufigsten gebraucht wird, so ist es wichtig, seine wahre specifische Wärme für verschiedene Temperaturen, bezw. seine mittlere specifische Wärme für verschiedene Temperaturintervalle zu kennen. Die grossen Schwierigkeiten, welche eine genaue Untersuchung dieser Eigenschaft des Wassers mit sich bringt, erhellt aus der grossen Anzahl von Arbeiten namhafter Physiker, die sich damit beschäftigt haben.

F. E. Neumann in Königsberg [2]) fand zuerst nach der Mischmethode die wahre specifische Wärme des Wassers bei $100^0 = 1{,}0176$, wenn sie bei $0^0 = 1$ gesetzt wird.

1) Ann. de chim. et d. phys., s. IX, t. X.

2) Neumann, Pogg. Ann. 23, 40.

V. Régnault[1]) fand ebenfalls durch Mischversuche bis zu Temperaturen von 190° die wahre specifische Wärme bei t^0, ausgedrückt durch die Formel

$$c_t = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2,$$

die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und t^0

$$c_{0-t} = 1 + 00002\,t + 0{,}0000003\,t^2.$$

Pfaundler und Platter[2]) haben 1869 aus Mischversuchen auf abnorme Werthe der specifischen Wärme in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums schliessen zu müssen geglaubt, fanden aber später[3]), dass sich dieselben, wenigstens zum grössten Theile, durch den sogenannten todten Gang der Thermometer erklären liessen.

Durch obige Arbeiten veranlasst, haben Hirn in Colmar und Jamin und Amaury ebenfalls Versuche angestellt.

Hirn[4]) fand dabei mittelst der Methode des Calorifers ein ungefähr 50 mal so grosses Anwachsen der specifischen Wärme, als nach Régnault's Messungen sich ergeben hatte.

Jamin und Amaury[5]) fanden mittelst des Stromcalorimeters ebenfalls eine sehr rasche Zunahme der specifischen Wärme, ausgedrückt durch die Formel

$$c_t = 1 + 0{,}00110\,t + 0{,}0000012\,t^2;$$
$$c_{0-t} = 1 + 0{,}00055\,t + 0{,}0000004\,t^2.$$

Régnault's Versuche wurden von Bosscha[6]) neu berechnet, woraus sich ergab:

$$c_t = 1 + 0{,}00022\,t,\quad c_{0-t} = 1 + 0{,}00022\,t.$$

Von Münchhausen[7]) erhielt aus Mischungsversuchen

$$c_t = 1 + 0{,}000302\,t,\quad c_{0-t} = 1 + 0{,}000151\,t.$$

In Folge eines von Pfaundler nachgewiesenen Rechnungsfehlers hat Wüllner[8]) die v. Münchhausen'schen Versuche neu berechnet und erhalten:

$$c_t = 1 + 0{,}000425\,t,\quad c_{0-t} = 1 + 0{,}0002125\,t.$$

Frl. Stamo[9]) hat nach einer modificirten Mischmethode gefunden:

$$c_t = 1 + 0{,}00125\,t,\quad c_{0-t} = 1 + 0{,}000625\,t.$$

1) Régnault, Mémoires de l'Acad., t. XXI, p. 729, 1847.
2) Pfaundler u. Platter, Festschrift der 43. Naturforscherversammlung in Insbruck 1869.
3) Pfaundler u. Platter, Wien. Akad. Ber. LXII, 1870.
4) Hirn, Compt. rend. **70**, 592.
5) Jamain et Amaury, ebend. 657, 1870.
6) Bosscha, Poggendorff's Jubelband S. 549.
7) Münchhausen, Wiedem. Ann. **1**, 592.
8) Wüllner, ebend. **19**, 284, 1880.
9) Frl. Stamo, Inauguraldissertation, Zürich 1877.

Henrichsen[1]) erhielt nach der Eisschmelzmethode:

$$c_t = 1 + 0{,}000315\,t + 0{,}000004045\,t^2.$$

Pfaundler[2]) publicirte 1879 Versuche, welche Baumgarten unter seiner Leitung durch Mischungen von kaltem mit siedendem Wasser in verschiedenen Verhältnissen erhielt, aus denen er berechnete aus Gruppe I und III:

$$c_t = 1 + 0{,}00027\,t,$$

aus Gruppe II:

$$c_t = 1 + 0{,}00038\,t,$$

aus allen Versuchen:

$$c_t = 1 + 0{,}000307\,t.$$

Rowland[3]) schloss aus seinen genauen Messungen des mechanischen Wärmeäquivalentes im Jahre 1879, dass die specifische Wärme des Wassers von 5 bis 30° um 1 Proc. abnehme, dann wieder zunehme.

Dieterici[4]) schloss ebenfalls aus Messungen über das mechanische Wärmeäquivalent, dass die specifische Wärme, diejenige bei 0° = 1 gesetzt, zunächst bis 30° zum Minimalwerthe 0,9872 sinke und dann bis 100° zum Werthe 1,0306 regelmässig steige. Die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 100° wäre $c_{0-t} = 1{,}0045$.

Gerosa[5]) fand sehr unregelmässigen Verlauf in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums.

Neesen[6]) bezeichnet seine Messungen mittelst des Eiscalorimeters selbst als nur orientirende.

Velten[7]) fand nach der Mischungs- und nach der Eisschmelzmethode ein Minimum bei 45° und überdies in höheren Temperaturen Werthe, welche weit kleiner, als alle anderen sonst erhaltenen, daher sehr unwahrscheinlich sind.

Rapp[8]) hat nach dem Eisschmelzverfahren aus nur vier Beobachtungen eine Curve dritten Grades berechnet; dieselben Beobachtungen geben nach Lüdin's Rechnung die mittlere specifische Wärme

$$c_{0-t} = 1{,}0099 - 0{,}000768\,t + 0{,}0000673\,t^2,$$

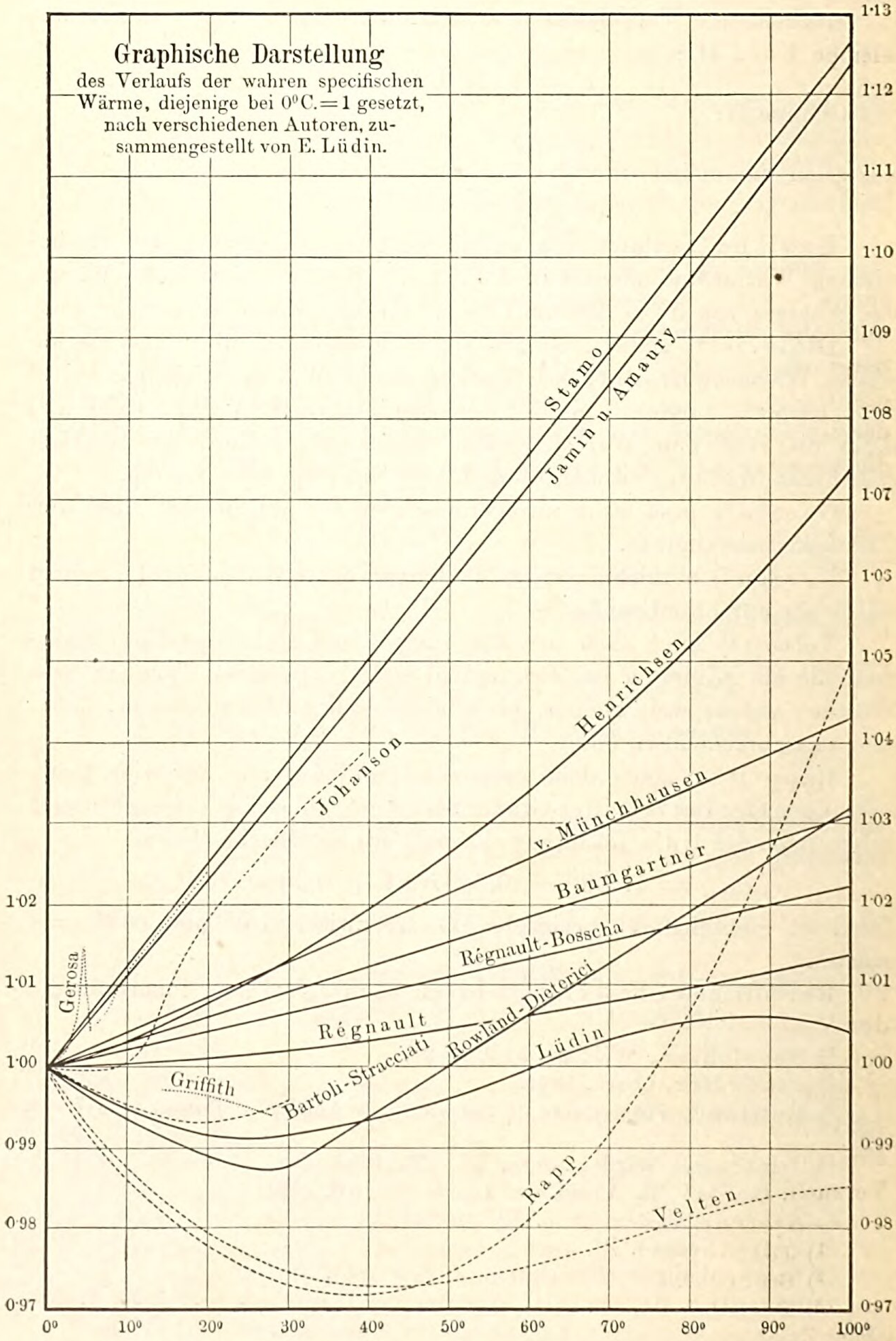
dabei ist die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 100° = 1 gesetzt.

Bartoli und Stracciati[9]) haben neun Jahre lang innerhalb des

1) Henrichsen, Wiedem. Ann. **8**, 83.
2) Pfaundler, ebend. 1879.
3) Rowland, Proceedings of the American Academie Boston (15) **7**, 75, 1880.
4) Dieterici, Wiedem. Ann. **33**, 417, 1888.
5) G. Gerosa, R. Accad. dei Lincei (3a) **10**, 1881.
6) Neesen, Wiedem. Ann. **18**, 370, 1883.
7) Velten, ebend. **21**, 3.
8) Rapp, Inauguraldissertation, Zürich 1883.
9) Bartoli u. Stracciati, Wiedem. Beibl. 1891, S. 761; 1893, S. 638, 1038.

Intervalles 0° bis 30° über 2000 Versuche gemacht nach drei verschiedenen Mischungsmethoden. Sie finden, die specifische Wärme bei 15° als Einheit genommen, bezogen auf das Wasserstoffthermometer:

Fig. 202.



$$c_t = 1{,}00688 - 0{,}000556\,t - 0{,}00000615000\,t^2 + 0{,}00001015000\,t^3 - 0{,}000000013000\,t^4.$$

Diese Formel stimmt zwar mit Rowland's Messungen gut überein, giebt aber ein Minimum bei 20°.

Johanson[1]) hat mittelst elektrischen Stromes und mit Thermoelementen sehr unregelmässig verlaufende und hohe Werthe bis 40° erhalten.

Griffith[2]) fand auch auf elektrischem Wege, dass, die specifische Wärme bei 15° = 1 gesetzt, dieselbe von 14 bis 26° sich ausdrücken lasse durch

$$c_t = 1 - 0{,}009266\,(t - 15).$$

Endlich hat Emil Lüdin[3]) in Zürich 1895 auf Anregung Pernet's eine Untersuchung der specifischen Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° nach der Mischungsmethode ausgeführt, die wir wegen der Sorgfalt, mit welcher die neueren Erfahrungen über die Behandlung des Quecksilberthermometers berücksichtigt worden sind und wegen der Umsicht, mit der bei den Mischversuchen vorgegangen wurde, für die vertrauenswerthesten der bisher vorliegenden ansehen möchten.

Um eine Uebersicht der oft recht stark abweichenden Resultate der aufgeführten zahlreichen Arbeiten zu gewinnen, ist die von Lüdin zusammengestellte graphische Darstellung am besten geeignet, Fig. 202.

Lüdin hat aus seinen Messungen, die in 10 Gruppen zerfallen, für die wahre specifische Wärme des Wassers (die bei 0° als Einheit gesetzt) die Formel abgeleitet:

$$c_t = 1 - 00076668\,t + 0{,}000019598\,t^2 - 0{,}0000001162\,t^3.$$

Aus derselben berechnete er die nachfolgende Tabelle (a. S. 354):

Wegen der Vorsichtsmaassregeln bei der Untersuchung von Lüdin und der Berechnungsweise müssen wir auf die Orginalarbeit verweisen. Das Hauptergebniss derselben ist, dass die Aenderungen der specifischen Wärme des Wassers nicht so gross sind, wie einzelne frühere Beobachter gefunden haben, dass, wie auch aus Rowland-Dieterici und Bartoli-Stracciati hervorgeht, dieselbe in der Gegend zwischen 20° und 30° ein Minimum im Betrage von 0,991, dann bei 65° wieder den Werth 1 erreicht, um bei 100° auf 1,0033 anzusteigen. Die wahre specifische Wärme bei 15°, in deren Nähe die meisten calorimetrischen Messungen gemacht werden, beträgt 0,9925, wenn man die bei 0° = 1 setzt, dagegen 0,9956, wenn die mittlere zwischen 0° und 100° als Einheit gewählt wird. Diese Zahlen können zur Umrechnung der Versuchsdaten benutzt werden.

1) Johanson, ebend. 1892, S. 322.

2) Griffith, ebend. 1894, S. 508.

3) Emil Lüdin, Inauguraldissertation 1895; derselben ist auch die obige Zusammenstellung der Literatur auszugsweise entnommen.

Tafel der specifischen Wärme des Wassers nach Lüdin.

Grade	Wahre specifische Wärme c_t		Mittlere specifische Wärme c_{0-t}	
	die wahre specif. Wärme bei $0^0 = 1$ gesetzt	die mittl. specif. Wärme zwischen 0^0 und 100^0 $= 1$ gesetzt	die wahre specif. Wärme bei $0^0 = 1$ gesetzt	die mittl. specif. Wärme zwischen 0^0 u. $100^0 = 1$ ges.
0	1,0000	1,0021	1,0000	1,0021
5	0,9967	0,9988	0,9983	1,0004
10	0,9942	0,9963	0,9967	0,9988
15	0,9925	0,9946	0,9956	0,9978
20	0,9916	0,9937	0,9947	0,9968
25	0,9914	0,9935	0,9941	0,9962
30	0,9915	0,9936	0,9936	0,9957
35	0,9922	0,9943	0,9934	0,9955
40	0,9933	0,9954	0,9933	0,9954
45	0,9946	0,9967	0,9933	0,9954
50	0,9962	0,9983	0,9935	0,9956
55	0,9979	1,0000	0,9938	0,9959
60	0,9995	1,0016	0,9942	0,9963
65	1,0010	1,0031	0,9946	0,9967
70	1,0025	1,0046	0,9952	0,9973
75	1,0039	1,0060	0,9958	0,9979
80	1,0047	1,0068	0,9963	0,9984
85	1,0053	1,0074	0,9968	0,9989
90	1,0052	1,0073	0,9973	0,9994
95	1,0045	1,0066	0,9976	0,9997
100	1,0033	1,0054	0,9979	1,0000

80 **Specifische Wärme von Quecksilber und anderen Flüssigkeiten.** Dulong und Petit[1]) bestimmten die mittlere specifische Wärme des Quecksilbers

zwischen 0^0 und 100^0 zu 0,0330
" 0^0 " 300^0 " 0,0350

Demnach nimmt die specifische Wärme mit der höheren Temperatur zu, was auch durch Versuche von Régnault[2]) bestätigt wurde.

Dagegen fand Winkelmann[3]) 1876 eine Abnahme mit höherer Temperatur und gab für die wahre specifische Wärme die Formel:

$$c_t = 0{,}03336 - 0{,}0000069\,t.$$

O. Pettersson und E. Hedelius[4]) bestritten 1879 diese Aenderung und fanden in den Intervallen zwischen 0^0 und 5^0, 0^0 und 16^0, 0^0 und 36^0 sehr nahe denselben Werth 0,033266.

[1]) Dulong et Petit, Journ. de l'École Polytechnique 1820.
[2]) Régnault, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 9, 1843.
[3]) Winkelmann, Pogg. Ann. 159, 152.
[4]) Pettersson u. Hedelius, Wiedem. Beibl. 2, 398.

Spätere Messungen von Naccari[1]) und von Milthaler[2]) bestätigten dagegen die von Winkelmann beobachtete Anomalie, wie die folgende Zusammenstellung ersehen lässt.

Wahre specifische Wärme des Quecksilbers bei

Beobachter	0°	20°	40°	60°	80°	100°	140°	180°	200°
Winkelmann .	0,03336	0,03322	0,03308	0,03295	0,03281	0,03267	0,03238	—	—
Naccari . . .	0,03337	0,03326	0,03315	0,03305	0,03294	0,03284	0,03264	0,03245	0,03235
Milthaler . . .	0,03327	0,03308	0,03290	0,03271	0,03253	0,03235	0,03198	0,03161	0,03143

Auch für zahlreiche andere Flüssigkeiten liegen Bestimmungen vor, worüber Handbücher und Tabellenwerke (Winkelmann, Landolt) Aufschluss geben. Wir können hier nur Beispiele bringen. So z. B. fand Régnault die mittleren specifischen Wärmen für

Alkohol $c_{0-t} = 0{,}54754 + 0{,}0011218\,t + 0{,}000002206\,t^2$
Terpentinöl . . . $c_{0-t} = 0{,}41058 + 0{,}0006193\,t - 0{,}000001327\,t^2$
Schwefelkohlenstoff $c_{0-t} = 0{,}23523 + 0{,}0000815\,t$
Aether $c_{0-t} = 0{,}52901 + 0{,}0002958\,t$
Chloroform . . . $c_{0-t} = 0{,}23235 + 0{,}0000507\,t$

Hirn berechnete aus seinen bis zu 160° reichenden Versuchen Gleichungen mit vier Constanten von der Form

$$c_t = a + b\,t - c\,t^2 + d\,t^3,$$

worin also die Buchstaben eine andere Bedeutung haben als auf S. 302, da $a = A$, $b = 2\,B$, $c = 3\,C$ etc. ist.

Er fand z. B. für

Alkohol	$a =$ 0,42291912	$b =$ 0,0054814903
Terpentinöl	0,40048004	0,0018778037
Schwefelkohlenstoff .	0,22957866	0,0003323474
Aether	0,56395996	0,0015979463
Alkohol	$c =$ 0,00003966255	$d =$ 0,0000020246464
Terpentinöl	0,00000482546	0,00000000858917
Schwefelkohlenstoff .	0,00000021518	0,00000000102734
Aether	0,00000804013	0,00000007251660

Die daraus berechneten Werthe differiren erheblich von den Régnault'schen.

Sehr stark veränderlich mit der Temperatur ist die specifische Wärme des Schwefelsäurehydrates. Der Verfasser erhielt hierfür

[1]) A. Naccari, Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino, vol. XXIII, 1888.

[2]) Milthaler, Wiedem. Ann. 36, 897, 1889.

zwischen 15^0 und	98^0	. . .	0,3405
„ „ „	128^0	. . .	0,3539
„ „ „	158^0	. . .	0,3603

81 **Specifische Wärme fester Körper bei verschiedenen Temperaturen. Aenderung der specifischen Wärme bei Aenderung des Aggregatzustandes.** Weniger veränderlich ist in der Regel die specifische Wärme der festen Körper, doch finden sich auch unter diesen solche, bei denen die Zunahme derselben mit der Temperatur verhältnissmässig gross ist. Am auffallendsten verhält sich in dieser Beziehung der Kohlenstoff, insbesondere als Diamant. H. F. Weber fand mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters die mittlere specifische Wärme des Diamants

$$c_{0-t} = 0{,}0947 + 0{,}000497\,t - 0{,}00000012\,t^2,$$

woraus sich die wahre specifische Wärme:

$$c_t = 0{,}0947 + 0{,}000994\,t - 0{,}00000036\,t^2 \text{ ergiebt.}$$

Demnach beträgt

die mittlere specifische Wärme		die wahre specifische Wärme	
—		bei 0^0	0,0947
zwischen 0^0 und 50^0	0,1159	„ 50^0	0,1435
„ 0^0 „ 100^0	0,1432	„ 100^0	0,1905
„ 0^0 „ 200^0	0,1883	„ 200^0	0,2791

Bei 200^0 ist also die wahre specifische Wärme fast dreimal so gross als bei 0^0. Beim Kohlenstoff hat übrigens auch die Dichtigkeit grossen Einfluss, daher die verschiedenen Modificationen desselben ganz verschiedene specifische Wärme besitzen. Régnault fand zwischen 0^0 und 100^0 für

Holzkohle	0,241
Gaskohle	0,204
Graphit	0,197
Diamant	0,147

Die Zunahme der specifischen Wärme bei einigen anderen Substanzen, insbesondere Metallen, zeigt die nebenstehende Tabelle von Dulong und Petit.

Nach Pouillet's Versuchen ist die mittlere specifische Wärme des Platins zwischen

0^0 und 100^0 . .	0,03350	0^0 und 700^0 . .	0,03602
0^0 „ 300^0 . .	0,03434	0^0 „ 1000^0 . .	0,03728
0^0 „ 500^0 . .	0,03518	0^0 „ 1200^0 . .	0,03818

Nach Bède ist die mittlere specifische Wärme des Eisens

zwischen 15^0 und 100^0 . .	0,11230
„ 16^0 „ 142^0 . .	0,11533
„ 20^0 „ 247^0 . .	0,12331

Mittlere Capacität nach Dulong und Petit

Substanz	zwischen 0° und 100°	zwischen 0° und 300°
Eisen	0,1098	0,1218
Quecksilber	0,0330	0,0350
Zink	0,0927	0,1015
Antimon	0,0507	0,0549
Silber	0,0557	0,0611
Kupfer	0,0949	0,1013
Platin	0,0335	0,0355
Glas	0,177	0,190

Nach Byström sind die mittleren specifischen Wärmen für Eisen, Silber und Platin folgende:

Temperatur	Reines Eisen	Silber	Platin
0	0,111641	0,05698	0,032386
50	0,112369	0,05715	0,032480
100	0,113795	0,05749	0,032668
150	0,115949	0,05800	0,032950
200	0,118821	0,05868	0,033326
250	0,122411	0,05953	0,033796
300	0,126719	0,06055	0,034750

Nach Pettersson und Hedelius ist die specifische Wärme des Schmiedeeisens zwischen 4° und 27° = 0,10808, was mit Bède's Werth (0,1077) gut, mit jenem Byström's (0,11164) weniger gut übereinstimmt.

Die specifische Wärme desselben Stoffes ändert sich bedeutend, wenn derselbe aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, und zwar ist sie für den flüssigen Zustand grösser als für den festen. So ist z. B. die specifische Wärme des Eises zwischen — 20° und 0° nur gleich 0,502.

Die folgende Tabelle enthält einige weitere Data, welche die eben ausgesprochene Behauptung bestätigen.

Substanz	Starr		Tropfbarflüssig	
	Temperatur-intervall	specif. Wärme	Temperatur-intervall	specif. Wärme
Blei	0^0 bis 100^0 C.	0,0314	350^0 bis 450^0 C.	0,0402
Brom	—78 „ — 20	0,08432	10 „ 48	0,1109
Jod	0 „ 100	0,05412	—	0,10822
Quecksilber	—78 „ — 40	0,0319	0 „ 100	0,0333
Schwefel	0 „ 100	0,2026	120 „ 150	0,234
Wismuth	0 „ 100	0,03084	280 „ 380	0,0363
Zinn	0 „ 100	0,0562	250 „ 350	0,0637
Phosphor	10 „ 30	0,1887	50 „ 100	0,2120
Eis oder Wasser	unter 0	0,502	0 „ 20	1,0000
Krystall. Chlorcalcium .	unter 0	0,345	33 „ 80	0,555
Salpetersaures Natron .	0 bis 100	0,27821	330 „ 430	0,413
Salpetersaures Kali . . .	0 „ 100	0,23875	350 „ 435	0,3319

82 **Calorimetrische Messung hoher Temperaturen.** Ist t die Temperatur eines erhitzten Körpers vom Gewicht p, w der Wasserwerth eines Calorimeters sammt Füllung, τ die Anfangs- und τ' die (corrigirte) Endtemperatur nach dem Eintauchen des erhitzten Körpers, endlich c die mittlere specifische Wärme des letzteren zwischen τ' und t, so gilt

$$p\,c\,(t - \tau') = w\,(\tau' - \tau),$$

woraus

$$t = \frac{w\,(\tau' - \tau)}{p\,c} + \tau'$$

folgt.

Ist also c bekannt und w, τ', τ und p gemessen, so lässt sich t daraus berechnen. Diese calorimetrische Methode der Temperaturbestimmung eignet sich insbesondere für Temperaturen solcher Höhe, wo die gewöhnlichen Thermometer, ja selbst das Luftthermometer, nicht mehr anwendbar sind. Als Erhitzungskörper wählt man meistens eine Kugel aus Schmiedeeisen oder aus Platin. Die mittlere specifische Wärme dieser Materialien ist im vorigen Paragraphen angegeben. Neuere Bestimmungen derselben sind von Weinhold[1]) mitgetheilt.

Obige Gleichung können wir auch so schreiben:

$$t\,c = \frac{w\,(\tau' - \tau)}{p} + \tau'\,c,$$

$t\,c$ und $\tau'\,c$ sind die Wärmemengen, welche 1 g des angewandten Metalles braucht, um von 0 auf t und auf τ' erhitzt zu werden. Man kann sich nun diese Werthe in eine Tabelle bringen, so dass man zu jeder

[1]) Programm der Chemnitzer Gewerbeschule 1873.

Temperatur die zugehörige Wärmemenge ablesen kann. Man rechnet dann aus den Versuchsdaten zuerst $\frac{w(\tau' - \tau)}{p}$ aus, addirt dazu das aus der Tabelle zu τ' entnommene $\tau' c$ und sucht dann rückwärts aus dem so gefundenen Producte tc aus der Tabelle den Werth von t. Für Schmiedeeisen ist diese Tabelle nach Weinhold folgende:

Temperatur	Wärmemenge	Temperatur	Wärmemenge	Temperatur	Wärmemenge	Temperatur	Wärmemenge
5	0,53	50	5,38	300	35,31	600	80,10
10	1,06	100	10,94	350	42,02	700	97,75
15	1,60	150	16,70	400	49,01	800	116,99
20	2,13	200	22,67	450	56,30	900	137,95
25	2,67	250	28,87	500	63,90	1000	160,76

Beispiel: Die eiserne Kugel wiege 4,05 g, der Wasserwerth des Calorimeters betrage 183 g, die Anfangstemperatur sei 17,42, die Endtemperatur = 19,53. Man findet:

$$\frac{w(\tau' - \tau)}{p} = \frac{183\ (19{,}53 - 17{,}42)}{4{,}05} = 95{,}27.$$

Zu $\tau' = 19{,}53$ nimmt man aus der Tabelle $\tau' c = 2{,}05$, mithin ist

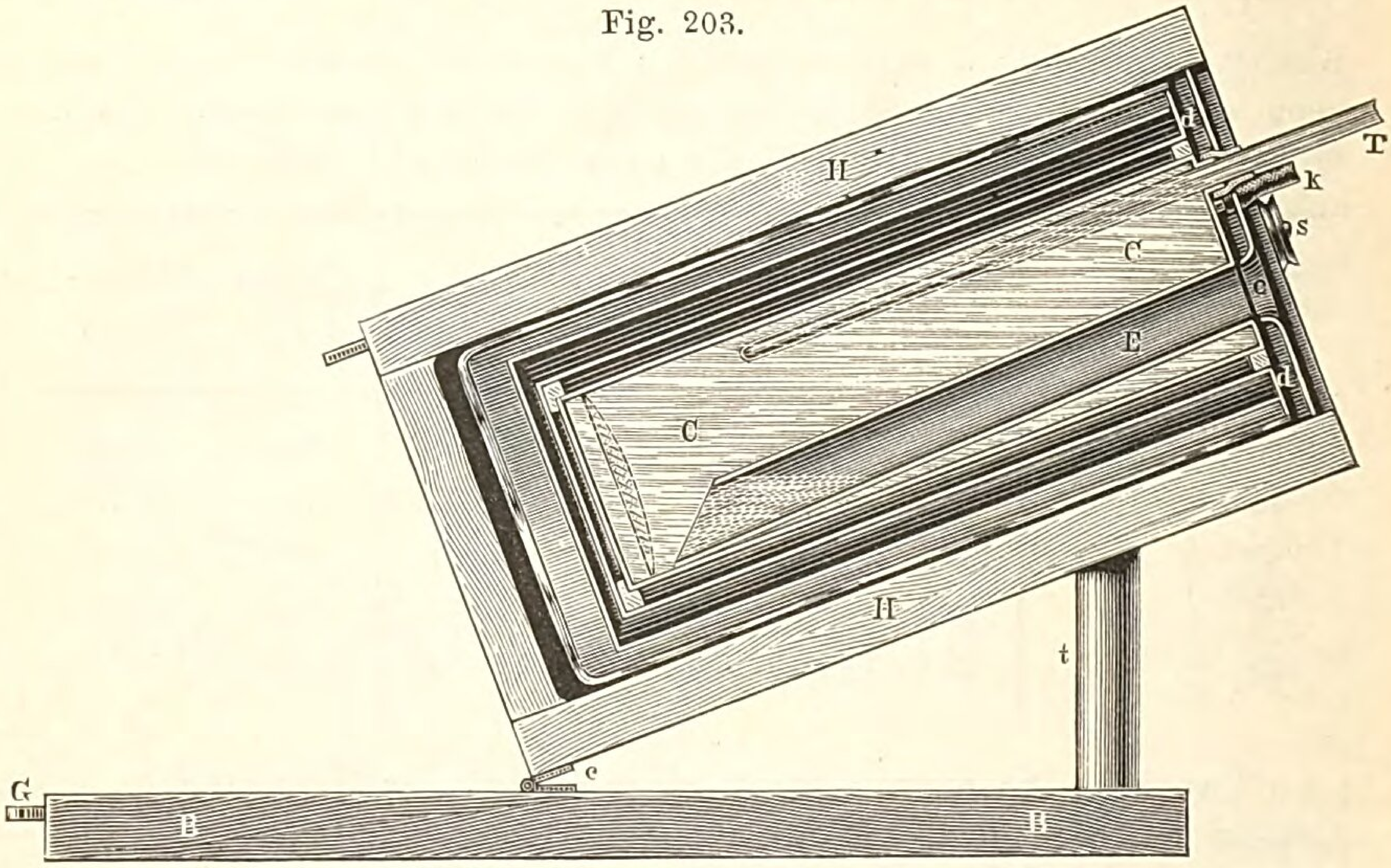
$$tc = 95{,}27 + 2{,}05 = 97{,}32,$$

wozu aus der Tabelle durch Interpolation $t = 697^0$ gefunden wird. Diese Methode ist eine der besten, die wir besitzen, um eine so hohe Temperatur zu messen. Das dazu verwendete Calorimeter erfordert jedoch eine abweichende Construction, um das Umherspritzen des Wassers beim Einwerfen der glühenden Kugel zu vermeiden. Solche Calorimeter sind von Salleron und von Weinhold construirt worden. Das von Weinhold benutzte Instrument ist in Fig. 203 u. 204 (a. f. S.) abgebildet, und zwar zeigt Fig. 203 einen Verticaldurchschnitt des umgekippten, Fig. 204 eine Ansicht von oben des aufgerichteten Apparates.

Das aus dünnem Messingblech gebildete cylindrische Gefäss CC ist oben durch einen Deckel mit vier Oeffnungen verschlossen, von welchen zwei mit kurzen Rohransätzen nach oben versehen sind. In einer derselben ist das Thermometer T luftdicht eingesetzt; der zweite Ansatz stellt mittelst eines Stückchens Kautschukschlauch k die Communication mit aussen her, welche durch den Quetschhahn Q unterbrochen werden kann. In die beiden anderen Oeffnungen sind längere, abwärts gerichtete Röhren eingesetzt; die zum Einbringen der Kugel bestimmte Röhre E ist unten schräg abgeschnitten und mit dem

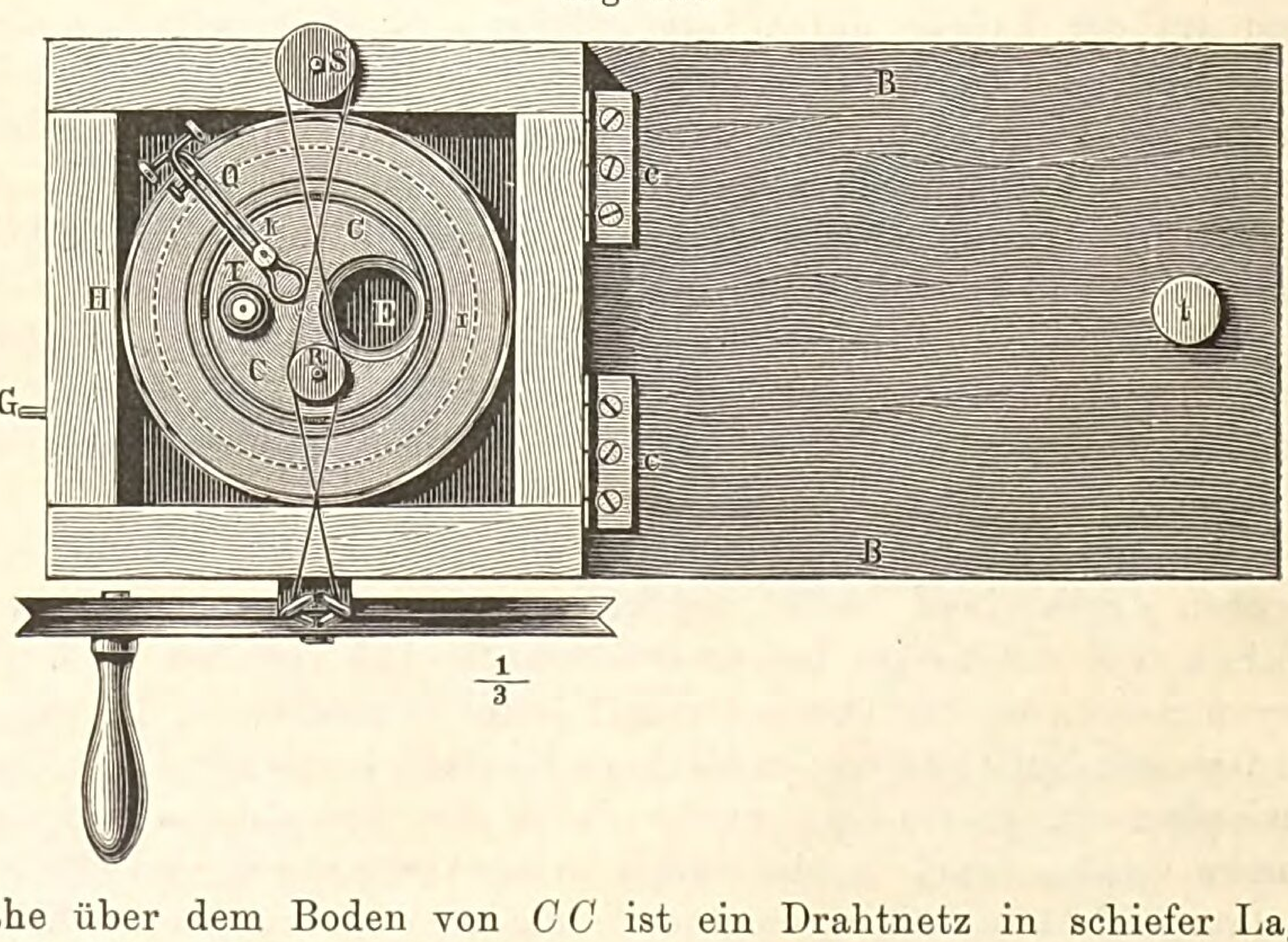
untersten Punkte an der Wand des Gefässes CC befestigt; die andere in der Figur nicht sichtbare ganz enge Röhre umgiebt eine Axe aus

Fig. 203.



Messing, an deren unterem Ende ein schraubenförmiges Schaufelrad nach Art der Schiffsschraube befestigt ist. Mittelst des Schnurrades R, des grösseren Schnurrades S und der Leitrolle s kann dieses Schaufelrad in Rotation versetzt und so das Wasser rasch umgerührt werden.

Fig. 204.



Nahe über dem Boden von CC ist ein Drahtnetz in schiefer Lage angebracht, so dass bei aufrechter Stellung des Apparates der tiefste

Punkt desselben gerade unter der Rührvorrichtung sich befindet. Zwei Holzringe *rr* halten mittelst je vier Ansätzen das Gefäss *CC*.

Die Ringe selbst sind an dem inneren von zwei concentrischen Blechcylindern befestigt, die ihrerseits von einem Glascylinder umgeben sind. Letzterer ist in den viereckigen Holzkasten *HH* eingesetzt und mit Kork befestigt. *dd* ist ein Deckel von Blech mit vier entsprechenden Oeffnungen; die mit *e* bezeichnete Oeffnung hat einen nach abwärts gebogenen Rand. Die zwei Charniere *c*, der Träger *t* und eine Sperrklinke *G* vervollständigen den Apparat.

Beim Versuche wird derselbe zuerst aufgerichtet, der Quetschhahn *Q* geöffnet und bei *E* das Gefäss *CC* ganz mit Wasser gefüllt. Hierauf wird *Q* geschlossen und aus *E* mittelst Pipette so viel Wasser wieder ausgezogen, wie Fig. 203 zeigt. Nun wird umgekippt, die Temperatur notirt, die heisse Kugel eingeführt, rasch aufgerichtet, das Rührwerk in Gang gesetzt und das wieder stationär gewordene Thermometer abgelesen. Die Kugel wird mittelst einer geeigneten Vorrichtung wieder herausgezogen. Ist sie von Eisen, so muss sie jedesmal von der gebildeten Oxydschichte befreit und neu gewogen werden, was bei Platin nicht nöthig ist. Die mittlere specifische Wärme des Platins ist nach Weinhold zwischen 0^0 und $100^0 = 0{,}0329$, steigt bis gegen 250^0 auf 0,0352, nimmt dann wieder ab und kann für Temperaturbestimmungen zwischen 500^0 und 1000^0 constant gleich 0,0334 gesetzt werden.

Beziehung zwischen specifischer Wärme und Atomgewicht; Gesetz von Dulong und Petit. 83 Die Bestimmung der specifischen Wärme erhielt durch die Arbeiten von Dulong und Petit[1]) eine grosse Wichtigkeit für die Chemie, indem sie fanden, dass das Product, welches man erhält, wenn man die specifische Wärme eines festen Elementes mit seinem Atomgewichte multiplicirt, stets denselben Werth habe. So erhielten sie z. B. die specifische Wärme des Eisens gleich 0,1138; das Atomgewicht dieses Metalles ist aber 56 und das Product dieser beiden Grössen ist gleich 6,37. Multiplicirt man die specifische Wärme des Kupfers 0,0949 mit seinem Atomgewicht 63,4, so erhält man das Product 6,04, einen Werth, welcher mit dem für das Eisen gefundenen nahe übereinstimmt. Ebenso fand sich, dass dieses Product für alle metallischen Elemente fast genau denselben Werth habe, es schien also das Gesetz begründet zu sein, dass die specifische Wärme der metallischen Elemente ihrem Atomgewichte umgekehrt proportional sei.

Dadurch war nun ein Mittel mehr gegeben, das Atomgewicht eines Körpers kennen zu lernen und die Werthe der auf anderem Wege gefundenen Atomgewichte zu controliren. Die Atomgewichte der Ele-

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. X, 1819.

mente waren zu der Zeit, wo Dulong und Petit diese Arbeiten ausführten, noch nicht so fest bestimmt, als jetzt; oft hatte man für denselben Körper unter mehreren Atomgewichten zu wählen, und Dulong und Petit wählten natürlich das mit ihrem Gesetze am besten harmonirende.

Das Dulong-Petit'sche Gesetz lässt sich auch noch in anderer Form ausdrücken, als es oben geschah. Das Product 6,37 ist offenbar gleich der Wärmemenge, welche erforderlich ist, die Temperatur von 56 g Eisen um 1° C. zu erhöhen. Nahezu dieselbe Wärmemenge ist aber erforderlich, um die gleiche Temperaturerhöhung in 65,2 g Zink, in 207 g Blei etc. hervorzubringen, welche Massen mit 56 g Eisen chemisch äquivalent sind. Man kann also auch sagen: Chemisch äquivalente Mengen fester Elemente bedürfen zu gleicher Temperaturerhöhung gleich grosser Wärmemengen, oder auch: Chemisch äquivalente Gewichtsmengen fester Elemente sind auch thermisch äquivalent.

Endlich aber lässt sich das Dulong-Petit'sche Gesetz auch so ausdrücken: Die Atome aller einfachen Körper haben gleiche Wärmecapacität, oder auch: Die Atomwärme aller einfachen Stoffe ist gleich, wenn man als Atomwärme das Product des Atomgewichtes in die specifische Wärme bezeichnet.

Inwiefern das Dulong-Petit'sche Gesetz von der Erfahrung bestätigt wird, kann man aus der untenstehenden Tabelle I. ersehen, in welcher das Atomgewicht, die specifische Wärme und die Atom-

Tabelle I.

	Atomgewicht	Specifische Wärme	Atomwärme
Silber, Ag	108	0,0570	6,16
Aluminium, Al	27,4	0,2143	5,87
Wismuth, Bi	210	0,0308	6,47
Kobalt, Co	58,8	0,1067	6,27
Kupfer, Cu	63,4	0,0949	6,02
Eisen, Fe	56	0,1138	6,37
Jod, J	127	0,0541	6,87
Lithium, Li	7	0,9408	6,59
Mangan, Mn	55	0,1217	6,69
Natrium, Na	23	0,2934	6,75
Blei, Pb	207	0,0314	6,50
Platin, Pl	197,4	0,0325	6,42
Schwefel, S	32	0,1776	5,68
Zinn, Sn	118	0,0548	6,46
Zink, Zn	65,2	0,0956	6,23
		Mittel	6,36

wärme der wichtigsten in fester Form bekannten Elemente zusammengestellt sind.

Für die hier vorkommenden Differenzen der Atomwärme sucht Régnault die Ursache darin, dass man die Atomwärme der Elemente nicht immer in vergleichbaren Zuständen in Beziehung auf Temperatur und Dichtigkeit untersuchen könne.

Während nun die meisten starren Elemente wenigstens sehr nahe dem fraglichen Gesetze genügen, ist dies für einige andere, Bor, Kohlenstoff und Silicium, nicht der Fall, wenn man die allgemein von den Chemikern angenommenen Atomgewichte zu Grunde legt, wie man aus der folgenden Tabelle II. ersieht.

Tabelle II.

	Atomgewicht	Zustand	Specifische Wärme	Atomwärme
Bor, B	10,9	amorph	0,254	2,77
		krystallisirt	0,230	2,51
Kohlenstoff, C	12	Holzkohle	0,241	2,89
		Graphit	0,174	2,09
		Diamant	0,147	1,76
Silicium, Si	28	krystallisirt	0,165	4,62
		graphitartig	0,181	5,07
		geschmolzen	0,138	3,86

Diese Elemente bilden also eine Ausnahme, wenn man nicht, wie es Régnault that, die Atomgewichte entsprechend corrigirt. Er nahm z. B. das Atomgewicht des Kohlenstoffes gleich 24, so dass die Formel für Kohlenoxydgas CO_2, die für Kohlensäure CO_4 geschrieben werden müsste, was vom chemischen Standpunkte aus nicht zulässig erscheint. Das Atomgewicht des Siliciums nahm Régnault gleich 35, so dass nach ihm die Formel für Kieselsäure Si_2O_5 sein müsste. Mit Rücksicht auf die Beobachtungen von H. F. Weber (§. 81) erfordert diese Beziehung ohnedies eine neue Ueberprüfung.

Specifische Wärme zusammengesetzter Körper; Gesetze von Neumann und Kopp. 84 Die specifische Wärme zusammengesetzter Körper ist zuerst von Avogadro und Neumann genauer untersucht worden. Letzterer stellte zuerst den Satz auf, welcher nach ihm das Neumann'sche Gesetz genannt wird, dass bei allen zusammengesetzten Körpern von gleicher atomistischer und ähnlicher chemischer Zusammensetzung die specifische Wärme im umgekehrten Verhältnisse der Atomgewichte stehe.

Régnault gelangte durch spätere sehr umfangreiche Versuche zu dem gleichen Resultate, dessen Bestätigung man aus der folgenden Tabelle ersieht, welche ein Auszug aus der von Kopp gegebenen Zusammenstellung der Substanzen ist, für welche die specifische Wärme experimentell bestimmt wurde. Wir begnügen uns, in diesem Auszuge für jeden Stoff jeweils nur eine Angabe aufzuführen, während in der Kopp'schen Tabelle für denselben Stoff die Resultate verschiedener Beobachter zusammengestellt sind.

Name des Stoffes	Formel	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Atomwärme
	Schwefelmetalle.			
Schwefelsilber	Ag_2S	248	0,0746	18,5
Kupferglanz	Cu_2S	158,8	0,120	19,1
Zinnober	HgS	232	0,0517	12,0
Bleiglanz	PbS	239	0,0490	11,7
Zinkblende	ZnS	97,2	0,120	11,7
	Chlor- und Jodverbindungen.			
Quecksilberchlorür . . .	$HgCl$	235,5	0,0521	12,3
Chlorkalium	KCl	74,6	0,1730	12,9
Steinsalz	$NaCl$	58,5	0,219	12,8
Quecksilberchlorid . . .	$HgCl_2$	271	0,0689	18,7
Chlorblei	$PbCl_2$	278	0,0664	18,5
Chlorzink	$ZnCl_2$	136,2	0,1362	18,6
Jodquecksilber	HgJ	137	0,0395	12,9
Jodkalium	KJ	166,1	0,0819	13,6
Jodnatrium	NaJ	150	0,0868	13,0
	Oxyde.			
Rothkupfererz	Cu_2O	142,8	0,111	15,9
Eis	H_2O	18	0,502	9
Kupferoxyd	CuO	79,4	0,137	10,9
Quecksilberoxyd	HgO	216	0,0518	11,2
Bleioxyd	PbO	223	0,0512	11,4
Zinkoxyd	ZnO	81,2	0,132	10,7
Saphir	Al_2O_3	102,8	0,2173	22,3
Eisenglanz	Fe_2O_3	160	0,154	25,1
Pyrolusit	MnO_2	87	0,159	13,8
Quarz	SiO_2	60	0,1913	11,5
Zinnstein	SnO_2	150	0,0933	14,0
	Kohlensaure Salze.			
Kohlensaures Kali . . .	K_2CO_3	138,2	0,206	28,5
Kohlensaures Natron . .	Na_2CO_3	106	0,2728	28,9

Name des Stoffes	Formel	Atomgewicht	Specif. Wärme	Atomwärme
	Kohlensaure Salze.			
Kalkspath	$CaCO_3$	100	0,206	20,6
Arragonit			0,203	20,3
Eisenspath	$FeCO_3$	116	0,182	21,1
Strontianit	$SrCO_3$	108	0,1445	21,3
	Schwefelsaure Salze.			
Schwerspath	$BaSO_4$	233	0,108	25,2
Anhydrit	$CaSO_4$	136	0,1854	25,2
Bleivitriol	$PbSO_4$	303	0,0827	25,1
Cölestin	$SrSO_4$	183,6	0,135	24,8
Gyps	$CaSO_4 + 2HO$	172	0,259	44,6
Kupfervitriol	$CuSO_4 + 5H_2O$	249,4	0,316	78,8
Manganvitriol	$MnSO_4 + 5H_2O$	241	0,323	77,8
Kobaltvitriol	$CoSO_4 + 7H_2O$	280,8	0,313	96,4
Eisenvitriol	$FeSO_4 + 7H_2P$	278	0,346	96,2
Zinkvitriol	$ZnSO_4 + 7H_2O$	287,2	0,347	99,7

H. Kopp[1]) hat das Neumann'sche Gesetz erweitert, indem er die allgemeine Gültigkeit des Gesetzes von Dulong und Petit, dass alle Elemente die gleiche Atomwärme haben, fallen liess und unter Annahme abweichender Atomwärmen einzelner Elemente den Satz aufstellte: Die Molecularwärmen der festen Verbindungen sind gleich der Summe der Atomwärmen der in ihnen enthaltenen Elemente.

Die von Kopp angenommenen Atomwärmen der im festen Zustande gedachten Elemente sind folgende:

Die Atomwärme 6,4 kommt zu den Elementen: Silber, Aluminium, Arsen, Gold, Baryum, Wismuth, Brom, Calcium, Cadmium, Chlor, Kobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Quecksilber, Indium, Jod, Iridium, Kalium, Lithium, Magnesium, Mangan, Molybdän, Stickstoff, Natrium, Nickel, Osmium, Palladium, Blei, Platin, Rubidium, Rhodium, Ruthenium, Antimon, Selen, Zinn, Strontium, Tellur, Titan, Thallium, Wolfram, Zink, Zirkon.

Die Atomwärme 5,4 den Elementen: Schwefel, Phosphor.
" " 5 dem Fluor.
" " 4 dem Sauerstoff.

[1]) Liebig's Ann., Supplementbd. III.

Die Atomwärme 3,8 dem Silicium.
„ „ 2,7 dem Bor.
„ „ 2,3 dem Wasserstoff.
„ „ 1,8 dem Kohlenstoff.

Die Molecularwärme und die specifische Wärme einer festen Verbindung berechnet sich also beispielsweise wie folgt:

Chlorsilber.

	Atomgewicht	Atomwärme
Ag	107,93	6,4
Cl	35,46	6,4
AgCl . . .	143,39	12,8

$$\text{Specifische Wärme} = \frac{\text{Molecularwärme}}{\text{Moleculargewicht}} = \frac{12,8}{143,39} = 0,089.$$

„ „ von Régnault direct bestimmt zu 0,091.

Chlorsaures Kali.

	Atomgewicht	Atomwärme
K	39,14	6,4
Cl.	35,46	6,4
O_3	48	12,0
	122,60	24,8

$$\text{Specifische Wärme} = \frac{24,8}{122,6} = 0,202.$$

„ „ von Régnault bestimmt zu 0,209.
„ „ „ Kopp „ „ 0,194.

Diese Berechnungsweise giebt meistens, aber nicht immer, mit der Erfahrung übereinstimmende Resultate; insbesondere bei den Verbindungen von Stickstoff, Aluminium, Eisen, Mangan und Silicium weichen die berechneten von den beobachteten Werthen erheblich ab. Es ist mehrfach, so zum Beispiel von Dr. Tollinger in einer Untersuchung über die Atomwärme des Stickstoffs[1]), bestimmt nachgewiesen, dass die Ursache dieser Nichtübereinstimmung nicht durch Fehler in der Messung der specifischen Wärme erklärt werden könne. Dagegen ergiebt sich eine theoretische Erklärung in folgender Weise. Die einem festen Körper zugeführte Wärme zerfällt in mehrere Theile. Wenn der Körper nicht schmilzt, so wird der grösste Theil zur Temperaturerhöhung verwendet, ein kleinerer Theil jedoch zur Ueberwindung innerer Arbeit (Aenderung der Cohäsion u. dgl.) verbraucht. Die erstere, auf 1 g und 1^0 bezogene Wärmemenge, welche nach Clausius die „wahre Wärme-

[1]) Sitzungsber. der Wien. Akad. LXI. Bd.

capacität" genannt wird, folgt dem Gesetze von Kopp (sowie dem von Dulong), der letztere Antheil bringt die scheinbaren Ausnahmen hervor.

Specifische Wärme von Legirungen, Mischungen und Lösungen. 85 Régnault hat gezeigt, dass in den von ihm untersuchten Legirungen die zusammensetzenden Metalle mit derselben specifischen Wärme enthalten sind, welche sie im isolirten Zustande besitzen. Man kann diesen Satz am einfachsten so aussprechen: Die Capacität (der Wasserwerth) einer Legirung ist gleich der Summe der Capacitäten (Wasserwerthe) der Bestandtheile. Werden also die Gewichtsmengen p_1, p_2, p_3 der Metalle von den specifischen Wärmen c_1, c_2, c_3 zu einer Legirung zusammengeschmolzen, deren Gewicht $P = p_1 + p_2 + p_3$ ist und bezeichnen wir die specifische Wärme der Legirung mit C, so gilt

$$PC = p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3,$$

also

$$C = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3}{p_1 + p_2 + p_3} \quad \ldots \ldots \quad 1)$$

Beispiel: Die Legirung von der Formel $Pb\,Sn$ besteht aus 206,9 Theilen Blei und 118,1 Theilen Zinn. Die specifischen Wärmen dieser Metalle sind für Blei 0,0314, für Zinn 0,0562. Es berechnet sich also die specifische Wärme der Legirung wie folgt:

$$C = \frac{206{,}9 \,.\, 0{,}0314 + 118{,}1 \,.\, 0{,}0562}{206{,}9 + 118{,}1} = \frac{13{,}1339}{325} = 0{,}0404.$$

Régnault fand durch den Versuch $C = 0{,}0407$.

Schüller hat die specifische Wärme von Gemischen indifferenter Flüssigkeiten (Alkohol, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzin) untersucht. Es hat sich dabei ergeben, dass die obige Gleichung 1) für dieselben nicht allgemein gilt, indem die specifische Wärme des Gemisches bei allen alkoholhaltigen Mischungen grösser war, als sich aus jener der Bestandtheile berechnet. Manchmal ist dieselbe sogar grösser als die specifische Wärme jedes der beiden Bestandtheile.

In letzterer Beziehung sind insbesondere die Gemische von Alkohol und Wasser interessant, welche, wie bereits Duprée und Page gezeigt und Schüller bestätigt hat, eine grössere specifische Wärme als 1 besitzen können. Auch Amylalkohol verhält sich nach Duprée und Lecher ähnlich.

Folgende Tabelle über die nach der Formel 1) berechneten und die beobachteten specifischen Wärmen der Gemische von Aethylalkohol und Wasser dienen als Beleg für das Gesagte:

Gewichtstheile Alkohol in 100 Theilen Mischung	C berechnet	C beobachtet
14,90	0,9424	1,0391
20,00	0,9227	1,0456
22,56	0,9128	1,0436
28,56	0,8896	1,0354
35,22	0,8638	1,0076
44,35	0,8285	0,9610
49,46	0,8103	0,9162
54,09	0,7909	0,8826
58,17	0,7751	0,8590
73,90	0,7172	0,7771
83,00	0,6817	0,7168

Die Gemische aus Chloroform mit Schwefelkohlenstoff oder Benzin dagegen folgten dem Gesetze der Formel 1).

Für die Lösungen von Salzen oder Säuren in Wasser konnte bezüglich ihrer specifischen Wärme kein durchgreifendes Gesetz ermittelt werden. Je nach der Natur des gelösten Stoffes oder den Mengenverhältnissen ist die specifische Wärme der Lösung grösser, gleich oder kleiner als die nach der Formel 1) berechnete. Am häufigsten ist das letztere der Fall.

Interessant ist es, dass man durch Salzzusatz den Wasserwerth sogar weiter herabdrücken kann, als der des vorhandenen Wassers selbst beträgt.

Nehmen wir z. B. 100 g Wasser, so braucht man 100 Wärmeeinheiten, um dasselbe um 1^0 zu erwärmen. Lösen wir nun in diesen 100 g Wasser 5 g Kochsalz auf, so entstehen 105 g einer Lösung, deren specifische Wärme man $= 0{,}9306$ findet. Um dieselbe um 1^0 zu erwärmen, braucht man also nur $105 \,.\, 0{,}9306 = 97{,}713$ Wärmeeinheiten. Das Salz wirkt also, als wenn es in der Lösung eine negative specifische Wärme hätte. Dies ist jedoch beim Kochsalz nicht für alle Mengenverhältnisse der Fall, wie folgende Tabelle zeigt:

p Gramm Salz auf 100 g Wasser	Beobachtete specifische Wärme der Lösung	Wasserwerth
$p =$ 5	$C =$ 0,9306	$(p + 100)\,C =$ 97,71
10	0,8909	97,99
15	0,8606	98,69
20	0,8304	99,64
25	0,8079	100,99
30	0,7897	102,66

Wie man sieht, gilt obiger Sachverhalt nur für die Concentrationen 5 bis 20. Es giebt aber Salze, wo er für jede Concentration gilt, und wieder andere, wo er gar nicht vorkommt.

Die ausgedehntesten Untersuchungen über specifische Wärme der Salzlösungen rühren von Thomsen, Marignac, Schüller und Winkelmann her. Da man bei calorimetrischen Arbeiten oft in die Lage kommt, dieselben zu brauchen, so geben wir nachfolgend eine Zusammenstellung für die wichtigsten Lösungen. Die Gehalte der Lösungen sind nach stöchiometrischer Methode angegeben; es bedeutet nämlich *n* die Anzahl Molecüle Wasser, welche auf 1 Molecül des angeschriebenen Körpers in der Lösung vorhanden sind. Man findet also z. B. aus der ersten Spalte der nächstfolgenden Tabelle, dass eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $SO_3\ 10\,H_2O$ die specifische Wärme 0,700 besitzt. Die Umrechnung auf Procente erfolgt nach den S. 175 angegebenen Regeln. Die genannten Autoren haben auch empirische Formeln abgeleitet, welche die specifische Wärme aus den Mischungsverhältnissen zu berechnen gestatten. Wir verweisen bezüglich derselben auf die Originalabhandlungen.

Tabelle der specifischen Wärmen verschiedener wässeriger Lösungen und Mischungen bei 18° C. Auszug aus J. Thomsen's Tabelle[1]).

n	SO_3	NO_3H	HCl	$NH_4 . NO_3$	$Na_2O . CO_2$	$MgO . SO_3$
10	0,700	0,768	0,749	—	—	—
20	0,821	0,849	0,855	0,859	—	0,744
50	0,918	0,930	0,932	0,929	0,896	0,857
100	0,956	0,963	0,964	0,962	0,933	0,917
200	0,977	0,982	0,979	—	0,958	0,952

n	$C_4H_4O_6$ (Weinsäure)	NH_4Cl	$NaNO_3$	KNO_3
10	0,745	0,778	0,769	—
25	0,856	0,881	0,863	0,832
50	0,911	0,937	0,918	0,991
100	0,952	0,966	0,950	0,942
200	0,975	0,982	0,975	0,966
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—

[1]) Pogg. Ann. **142**, 337.

n	$NaOH$	KOH	NH_4OH	$NaCl$	$(NH_4)_2O . SO_3$
10	—	—	—	0,791	—
15	0,878	—	—	—	—
20	—	—	—	0,863	—
30	0,919	0,876	0,997	0,895	0,820
50	0,942	0,916	0,999	0,931	0,871
100	0,968	0,954	0,999	0,962	0,924
200	0,983	0,975	—	0,978	0,959

n	KBr	$AmBr$	NaJ	KJ	AmJ	$BaCl_2$	$CaCl_2$
200	0,962	0,968	0,954	0,950	0,963	0,932	0,957

n	K_2OSO_3	$ZnOSO_3$	$FeOSO_3$	$CuOSO_3$	$BaON_2O_5$	$PbON_2O_5$
200	0,940	0,947	0,951	0,953	0,933	0,919

Nach Marignac[1]) (zwischen 16⁰ und 20⁰):

n	SO_3H_2O	HCl	$NaCl$	Zucker
0	0,3315	—	—	—
5	0,5764	—	—	—
6,25	—	0,6687	—	—
10	0,7212	—	—	—
12,5	—	0,7881	0,8100	—
15	0,7919	—	—	—
25	0,8537	0,8787	0,8760	0,7558
50	0,9155	0,9336	0,9280	0,8425
100	0,9545	0,9650	0,9596	0,9081
200	0,9747	0,9835	0,9782	0,9500
400	0,9878	—	—	0,9742

Im Uebrigen verweisen wir auf die Handbücher und Tabellenwerke (Winkelmann, Landolt).

86 **Die specifische Wärme der Gase bei constantem Drucke. Messungen von De la Roche und Berard.** Wollte man die specifische Wärme der Gase in derselben Weise zu bestimmen versuchen, wie bei festen und flüssigen Körpern, so würde

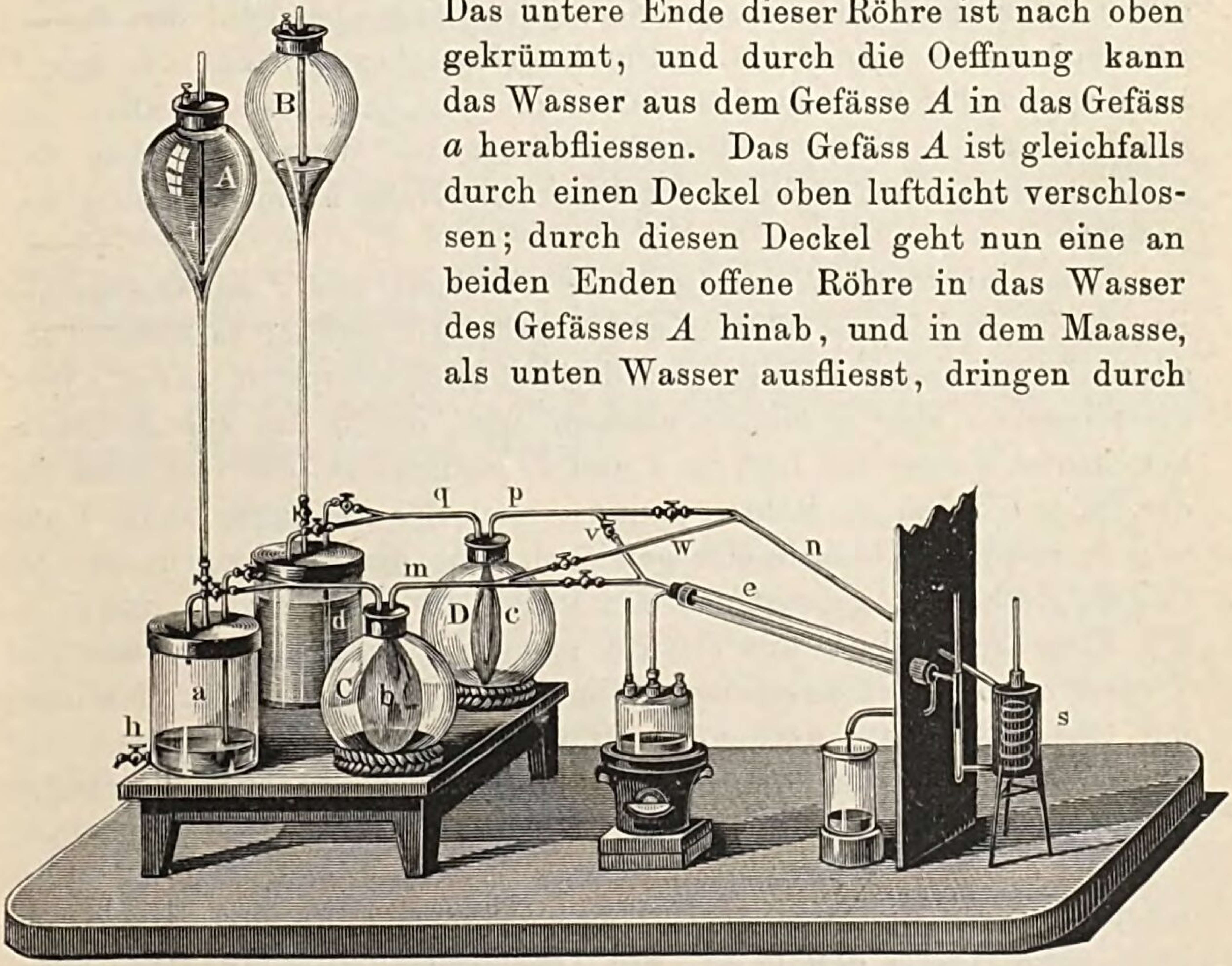
[1]) J. B. d. Chem. 1870, 150.

dies an den zu geringen Mengen scheitern, die man, in Gefässe eingeschlossen, in das Calorimeter einführen könnte. Man muss also das erhitzte Gas nach und nach durch das Calorimeter hindurchführen, damit eine grössere Menge seinen Temperaturüberschuss an das Wasser abgeben kann. Hierbei ist aber dann nicht zu vermeiden, dass das Gas sein Volum ändere, nämlich sich beim Abkühlen im Calorimeter zusammenziehe und mit kleinerem Volum als ursprünglich das letztere verlasse. Hingegen wird der Druck leicht nahe constant zu erhalten sein. Man erhält also auf diese Weise die specifische Wärme der Gase bei constantem Drucke.

De la Roche und Berard haben über diesen Gegenstand eine Untersuchung ausgeführt, welche von der Akademie der Wissenschaften zu Paris im Jahre 1812 gekrönt wurde. Der Apparat, welchen sie zu ihren Versuchen anwandten, hatte folgende Einrichtung:

Durch den luftdicht schliessenden Deckel eines mit Luft gefüllten Gefässes *a*, Fig. 205, geht eine Röhre vertical in die Höhe und endigt oben in ein mit Wasser gefülltes Gefäss *A*. Das untere Ende dieser Röhre ist nach oben gekrümmt, und durch die Oeffnung kann das Wasser aus dem Gefässe *A* in das Gefäss *a* herabfliessen. Das Gefäss *A* ist gleichfalls durch einen Deckel oben luftdicht verschlossen; durch diesen Deckel geht nun eine an beiden Enden offene Röhre in das Wasser des Gefässes *A* hinab, und in dem Maasse, als unten Wasser ausfliesst, dringen durch das untere Ende *t* dieser Röhre Luftblasen in das Gefäss *A* ein; dadurch wird nun die Luft aus dem Gefässe *a* mit einer constanten Geschwindigkeit, wie sie einer Wassersäule von *t* bis zur unteren Oeffnung zukommt, ausgetrieben.

Fig. 205.



Aus dem Gefässe *a* gehen nun zwei Röhren, die sich zu einer verbinden, nach dem Ballon *C*; die eine dieser Röhren reicht fast bis auf

den Boden des Gefässes *a* herab, und diese ist jetzt durch einen Hahn abgesperrt; durch die andere hingegen strömt die Luft aus dem oberen Theile des Gefässes *a* nach dem Ballon *C*. In diesem Ballon hängt nun eine Blase *b*, welche mit dem zu untersuchenden Gase gefüllt ist; aus dieser Blase wird das Gas durch den Druck der comprimirten Luft in *C* durch die Röhre *m* in das Schlangenrohr des Calorimeters *s* getrieben, nachdem es zuvor bei *e* in einer Weise erwärmt worden ist, die sogleich näher beschrieben werden soll. Nachdem das Gas durch das Schlangenrohr des Calorimeters hindurchgegangen ist, wird es durch die Röhren *n* und *p* in die leere Blase *c* geleitet, die sich in dem Ballon *D* befindet. Kurz, durch den Druck der Wassersäule wird das Gas aus der Blase *b* auf einigen Umwegen in die Blase *c* hineingepresst. Damit sich aber die Blase *c* allmälig mit Gas füllen und ausdehnen könne, muss die Luft aus dem Ballon *D* austreten können. In der That führt von *D* eine Röhre *q*, welche sich alsbald in zwei Arme theilt, nach dem mit Wasser gefüllten Gefässe *d*. Der eine dieser Arme führt zu dem oberen Theile des Gefässes *d*, und dieser Arm ist für jetzt durch einen Hahn verschlossen, der andere Arm aber geht fast bis auf den Boden des Gefässes *d*. Durch diesen Arm gelangt die aus *D* herausgepresste Luft in das Gefäss *d*. In dem Maasse aber, als die Luft aus *D* nach *d* übergeht, fliesst das Wasser aus dem Gefässe *d* durch einen Hahn ab, welcher dem Hahn *h* am Gefässe *a* entspricht.

Wenn auf diese Weise die Blase *b* entleert und *c* mit Gas gefüllt ist, so ist auch *a* mit Wasser und *d* mit Luft gefüllt; es werden alsdann alle Hähne geschlossen, die bis jetzt geöffnet waren, alle bis jetzt geschlossenen aber geöffnet; alsdann wird durch das aus *B* herabkommende Wasser die Luft in *d* und *D* comprimirt, das Gas wird aus der Blase *c* durch die Röhren *p* und *v* nach der Erhitzungsstelle *e* und von da nach dem Calorimeter getrieben, aus dem Schlangenrohre des Calorimeters aber gelangt das Gas durch die Röhren *n*, *w* und *m* in die Blase *b*; die Luft aus *C* wird nach *a* hinübergepresst, und das Wasser aus *a* fliesst durch den Hahn *h* ab. Wenn die Blase *b* wieder mit Gas gefüllt ist, werden die Hähne abermals verstellt etc. Auf diese Weise kann man eine und dieselbe Gasmenge zu wiederholten Malen mit constantem Drucke durch das Calorimeter hindurchtreiben.

Bei *e* ist das Rohr, durch welches das Gas hindurchstreicht, von einem weiteren Rohre umgeben, welches stets mit den Dämpfen von kochendem Wasser gefüllt ist. Ein Thermometer zeigt die Temperatur an, mit welcher das Gas in das Calorimeter eintritt, ein anderes Thermometer zeigt seine Temperatur beim Austritte aus demselben.

Selbst wenn kein Gas durch den Apparat hindurchströmt, wenn aber doch die Röhre bei *e* durch die Wasserdämpfe erwärmt ist, wird dem Calorimeter eben durch dieses Rohr schon Wärme zugeführt; die Temperaturerhöhung, welche auf diese Weise das Calorimeter erleidet,

muss durch vorläufige Versuche ausgemittelt werden, damit man sie gehörig in Rechnung bringen kann.

Um zufällige Temperaturveränderungen von dem Calorimeter abzuwenden, war es durch einen Schirm von dem übrigen Apparate getrennt; ein empfindliches Thermometer zeigte in jedem Augenblicke die Temperatur des Wassers im Calorimeter an.

Wenn das warme Gas fortwährend durch das Calorimeter hindurchstreicht, so wird dieses allmälig erwärmt und nimmt endlich eine constante Temperatur an, wenn es in jedem Augenblicke so viel Wärme empfängt, als es an die Umgebung verliert.

Bei einem Drucke von 76 cm und unter übrigens gleichen Umständen betrug der Ueberschuss der stationären Temperatur des Calorimeters über die Temperatur der Umgebung:

für atmosphärische Luft	$15{,}734^0$
„ Wasserstoffgas	14,214
„ Kohlensäure	19,800
„ Sauerstoffgas	15,365
„ Stickstoffoxydgas	21,246
„ ölbildendes Gas	24,435
„ Kohlenoxyd	16,270

Da nun in gleichen Zeiten gleiche Gasvolume durch den Apparat hindurchstreichen, so müssen offenbar die Werthe der specifischen Wärme der verschiedenen Gasarten für gleiche Volume den eben angegebenen Temperaturüberschüssen proportional sein; bezeichnet man demnach die specifische Wärme der atmosphärischen Luft mit 1, so ergeben sich für gleiche Volume der anderen Gase aus den eben angeführten Zahlen folgende Werthe:

Wasserstoffgas	0,9033
Kohlensäuregas	1,2583
Sauerstoffgas	0,9765
Stickstoffoxydgas	1,3503
Oelbildendes Gas	1,5530
Kohlenoxydgas	1,0340

Diese Zahlen geben die specifische Wärme gleicher Gasvolume bei gleichem Drucke; um die specifische Wärme gleicher Gewichtsmengen zu finden, hat man obige Zahlen nur durch das specifische Gewicht der Gase zu dividiren.

Das Verhältniss der specifischen Wärme der Gase zur specifischen Wärme des Wassers ergiebt sich aus den Versuchen von de la Roche und Berard auf folgende Weise.

Bezeichnen wir mit s die constante Temperatur des Calorimeters, also auch die Temperatur, mit welcher das Gas aus dem Calorimeter austritt, mit t seine Temperatur beim Eintritt, so ist $t - s$ die Tem-

peraturerniedrigung, welche das Gas beim Durchstreichen durch das Calorimeter erleidet. Wenn nun ferner m' die Masse des Gases, welches in einer Minute durchstreicht, und c die specifische Wärme desselben ist, so ist offenbar die in einer Minute von dem Gase an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge gleich $m'c\,(t - s)$.

Bezeichnen wir ferner mit m den Wasserwerth des Calorimeters, mit r die corrigirte Temperatur des Calorimeters, d. h. die Temperatur, bis zu welcher es steigen würde, wenn kein Gas durch die Röhre striche und ihm nur durch Leitung von e her Wärme zugeführt würde, so ist $mg\,(s - r)$ die Wärmemenge, welche das Calorimeter in jeder Minute verliert, wo g ein constanter Factor ist, welcher sich leicht bestimmen lässt, wenn man die Geschwindigkeit beobachtet, mit welcher das sich selbst überlassene Calorimeter erkaltet. So lange aber die Temperatur des Calorimeters constant bleibt, ist die Wärmemenge, die ihm zugeführt wird, stets derjenigen gleich, welche es verliert, man hat also

$$m'c\,(t - s) = mg\,(s - r),$$

und daraus lässt sich die Wärmecapacität c des Gases, verglichen mit der des Wassers, berechnen.

Auf diese Weise bestimmten die genannten Physiker die specifische Wärme der atmosphärischen Luft in Beziehung auf das Wasser; es war alsdann leicht, auch die specifische Wärme der anderen Gase auf Wasser zu reduciren.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Versuche von de la Roche und Berard über die specifische Wärme der Gase bei constantem Drucke.

Name der Gase	Capacität für gleiche Vol.	Cap. für gleiche Gewichte	
		Luft = 1	Wasser = 1
Atmosphärische Luft	1,000	1,000	0,267
Sauerstoff	0,976	0,855	0,236
Wasserstoff	0,903	12,340	3,294
Stickstoff	1,000	1,032	0,275
Kohlenoxyd	1,034	1,080	0,288
Stickstoffoxydulgas	1,350	0,888	0,237
Kohlensäure	1,258	0,828	0,221
Oelbildendes Gas	1,553	1,576	0,421

Der wesentlichste Uebelstand des Verfahrens von de la Roche und Berard besteht darin, dass sie nie mit ganz trockenen Gasen experimentiren konnten, weil die in feuchter Luft hängenden Blasen auch dem eingeschlossenen Gase immer etwas Feuchtigkeit mittheilen.

Ihre Methode führte daher auch nicht zu richtigen Werthen, hat aber historisches Interesse.

Weitere Versuche über die specifische Wärme der Gase wurden nach verschiedenen Methoden angestellt von Haycraft[1]), de la Rive und Marcet[2]), Apjohn[3]) und Suermann[4]). Die umfassendsten, mit grosser Umsicht und Genauigkeit, sowie auch mit den grossartigsten Hülfsmitteln angestellten Versuche über diesen Gegenstand sind aber diejenigen, welche Régnault im 26. Bande der Mémoires de l'Académie etc. (1862) publicirt hat, und die wir im folgenden Paragraph mittheilen wollen.

Messungen der specifischen Wärme der Gase von Régnault und von Eilhard Wiedemann. Im Princip stimmt das von Régnault angewandte Verfahren mit dem von de la Roche und Berard überein, während aber diese Gelehrten dieselbe kleine Gasmenge wiederholt durch ihren Apparat gehen liessen, experimentirte Régnault mit einem continuirlichen Gasstrome. 87

Das Gas, welches zum Versuche dienen soll, wird in einem Reservoir aus starkem Kupferblech comprimirt, dessen Rauminhalt ungefähr 35 Liter beträgt, und welches in einem mit Wasser gefüllten Bottiche steht. Die Temperatur dieses Wassers, welche auch die Temperatur des comprimirten Gases ist und welche während der Dauer eines Versuches sich nicht merklich ändern darf, wird mit Genauigkeit bestimmt.

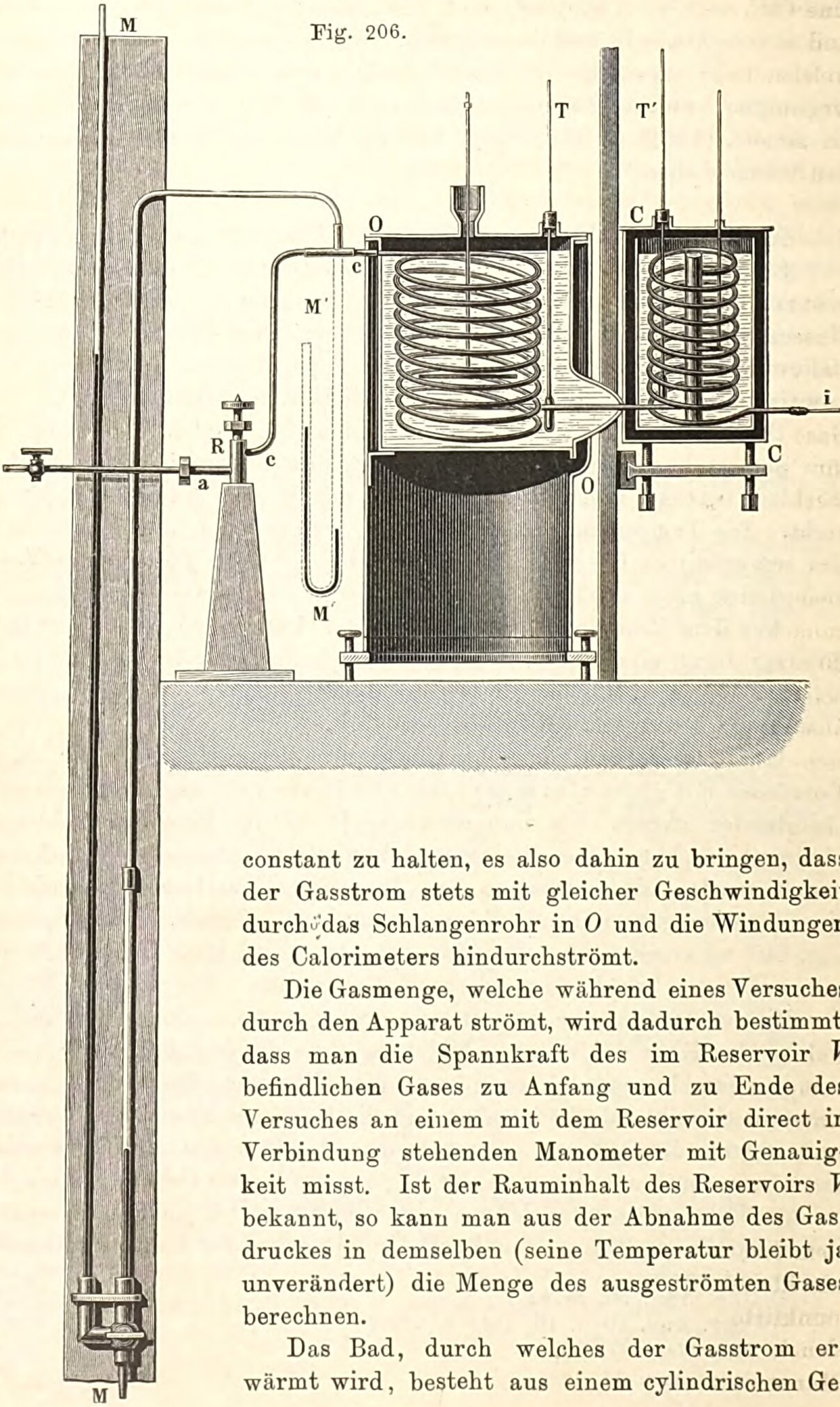
Aus dem Reservoir, welches wir mit V bezeichnen wollen, strömt das Gas durch eine Röhrenleitung in das Schlangenrohr des Oelbades O, Fig. 206 (a. f. S.), aus diesem in die Windungen des Calorimeters C und aus diesen endlich in die freie Luft.

Es ist wesentlich, dass das Gas während der ganzen Dauer eines Versuches mit gleichförmiger Geschwindigkeit durch Oelbad und Calorimeter strömt. Da nun aber der Druck im Reservoir V stetig abnimmt, so kann diese Gleichförmigkeit des Gasstromes nur dadurch erzielt werden, dass zwischen dem Reservoir V und dem Oelbade O eine Regulirungsvorrichtung R angebracht wird, deren Einrichtung aus Fig. 207 zu ersehen ist. Das Gas gelangt in das Rohr a unter demselben Drucke, welcher im Reservoir V herrscht. Das conische Ende der Mikrometerschraube r passt nun genau in die conische Höhlung b, welche das Ende der Röhre a bildet, so dass die Oeffnung bei b vollständig geschlossen ist, wenn man die Mikrometerschraube r ganz herunterschraubt. Je höher aber r in die Höhe geschraubt wird, desto grösser wird die Oeffnung, durch welche das Gas aus der Röhre a in die Röhre c und aus dieser in das Schlangenrohr des Oelbades gelangt. In das Rohr c ist nun seitlich eine Glasröhre luftdicht eingesetzt, welche zu einem offenen, den Druck des Gases in der Röhre c messen-

[1]) Gilb. Ann. 76, 1824.
[2]) Pogg. Ann. 10 u. 16, 1827 u. 1829.
[3]) Phil. Mag. 87, 88.
[4]) Pogg. Ann. 41, 1837.

den Quecksilbermanometer M führt. Mit Hülfe der Schraube r ist es möglich, diesen Druck während der ganzen Dauer eines Versuches

Fig. 206.



constant zu halten, es also dahin zu bringen, dass der Gasstrom stets mit gleicher Geschwindigkeit durch das Schlangenrohr in O und die Windungen des Calorimeters hindurchströmt.

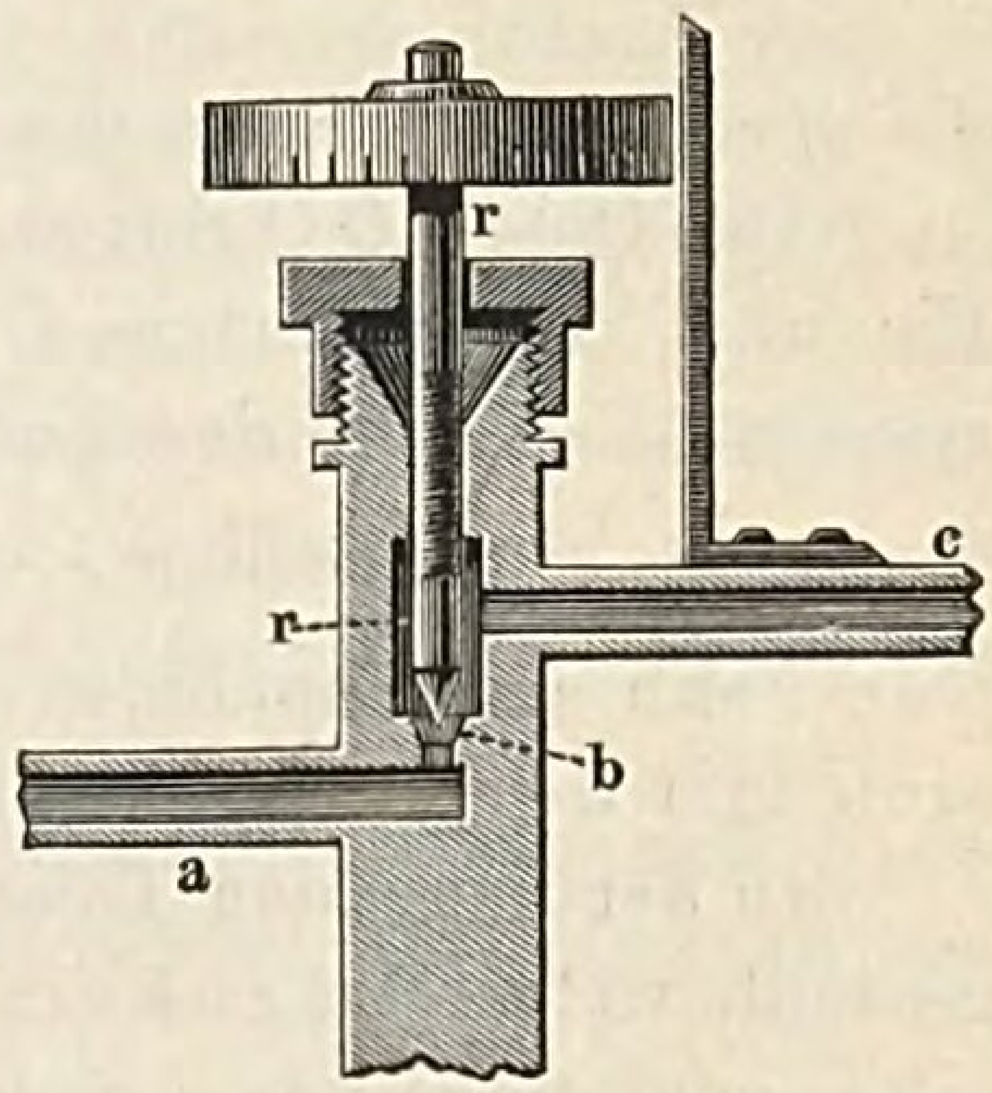
Die Gasmenge, welche während eines Versuches durch den Apparat strömt, wird dadurch bestimmt, dass man die Spannkraft des im Reservoir V befindlichen Gases zu Anfang und zu Ende des Versuches an einem mit dem Reservoir direct in Verbindung stehenden Manometer mit Genauigkeit misst. Ist der Rauminhalt des Reservoirs V bekannt, so kann man aus der Abnahme des Gasdruckes in demselben (seine Temperatur bleibt ja unverändert) die Menge des ausgeströmten Gases berechnen.

Das Bad, durch welches der Gasstrom erwärmt wird, besteht aus einem cylindrischen Ge-

fässe, in welchem sich ein zinnernes Schlangenrohr von 10 m Länge und 8 mm innerem Querschnitt befindet. Im Deckel des Oelbades ist eine Oeffnung angebracht, durch welche ein Thermometer T eingesteckt und so befestigt wird, dass sein Gefäss das Röhrenstück berührt, durch welches das Gas aus dem Oelbade austritt. Um das Oel in steter Bewegung zu halten, dient eine horizontale kreisförmige Scheibe, welche an einer durch eine centrale Oeffnung des Gefässdeckels herausragenden Stange befestigt ist. Die Erhitzung des Oelbades geschieht mittelst einer Weingeist- oder Gaslampe, deren Flamme man leicht nach Belieben reguliren kann.

Der im Oelbade erwärmte Luftstrom tritt nun in das Calorimeter C, um dort seine Wärme wieder an das Kühlwasser abzugeben. Unsere Figur stellt die Einrichtung des Calorimeters dar, wie sie Régnault anwandte, um die specifische Wärme der Gase bei hohem Drucke zu bestimmen; für geringeren Druck, welcher nicht merklich vom Druck der Atmosphäre verschieden war, hatte das Calorimeter eine etwas andere Einrichtung. Der aus dem Oelbade kommende Gasstrom tritt zunächst in eine verticale Zinnröhre von 20 mm innerem Durchmesser, welche an beiden Enden geschlossen ist. An das obere Ende dieser centralen Röhre setzt sich dann ein ungefähr $2^1/_2$ m langes Schlangenrohr von 8 mm innerem Durchmesser an, an dessen aus dem Calorimeter hervorragendes Ende ein gläsernes Capillarrohr i angekittet ist.

Fig. 207.



Das Wasser im Calorimeter wurde durch eine auf und ab bewegte ringförmige Scheibe in Bewegung erhalten und seine Temperatur an einem Thermometer T' abgelesen, dessen einzelne Grade noch in 20 gleiche Theile getheilt waren. Das eigentliche Calorimeter ist noch mit einem Gehäuse von dünnem Tannenholz umgeben.

Bei den Versuchen über die specifische Wärme der Gase unter hohem Drucke wurde das Gas im Reservoir V auf 8 bis 10 Atmosphären comprimirt. Der am Quecksilbermanometer M abgelesene Druck, unter welchem das Gas im Oelbade und im Calorimeter sich befand und welcher es durch das Capillarrohr i hindurchpresste, konnte bis auf vier Atmosphären gesteigert werden.

Bei den Versuchen über die specifische Wärme der Gase unter dem Drucke der Atmosphäre war hinter dem Regulirungsapparate R ein kleines Manometer M' angebracht, wie es in unserer Figur durch punktirte Linien angedeutet ist und welches nur einen geringen Ueberdruck über die äussere Atmosphäre anzeigen konnte. Zwischen dem Manometer M' und dem Oelbade war dann noch ein kurzes Stück einer

Glasröhre eingeschaltet, deren Querschnitt kleiner war, als der der Röhre *c* und der des Schlangenrohres in *O*, dagegen trat der Gasstrom aus dem Calorimeter unmittelbar in die freie Luft aus, ohne dass eine verengerte Mündung hier den Austritt erschwert hätte.

In Betreff der Details der Versuche und der Berechnung der Resultate müssen wir auf das Originalwerk verweisen.

Aus einer grossen Zahl von Versuchen, bei welchen die Quantität der ausströmenden Luft zwischen 10 bis 33 g in der Minute und die ihr im Oelbade mitgetheilte Temperatur zwischen 100⁰ und 217⁰ variirte und deren Resultate sämmtlich sehr nahe übereinstimmten, ergab sich die specifische Wärme der Luft unter dem Drucke der Atmosphäre im Mittel

zwischen 0^0 und 100^0 gleich 0,2374
„ 0^0 „ 217^0 „ 0,2375

die specifische Wärme des Wassers gleich 1 gesetzt.

Das Oel in *O O* durch eine flüssige Kältemischung von gestossenem Eis und krystallisirtem Chlorcalcium ersetzend, fand Régnault die specifische Wärme der Luft

zwischen -30^0 und $+10^0$ gleich 0,2377,

man kann also annehmen, dass die specifische Wärme der Luft sich mit der Temperatur nicht merklich ändert.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Resultate zusammengestellt, welche Régnault's Versuche über die specifische Wärme verschiedener Gase unter dem Drucke der Atmosphäre ergeben haben.

Name der Gase	Specifische Wärme	
	gleicher Gewichte	gleicher Volumina
Atmosphärische Luft	0,2375	0,2375
Sauerstoff	0,2175	0,2405
Stickstoff	0,2438	0,2370
Wasserstoff	3,4090	0,2359
Kohlenoxydgas	0,2479	0,2399
Chlor	0,1214	0,2962
Kohlensäure	0,2164	0,3308
Stickstoffoxydul	0,2238	0,3413

Die fünf ersten Zahlen der letzten Verticalreihe sind so nahe einander gleich, dass sie zu der Annahme berechtigen, dass für vollkommene Gase (bei gleichem Drucke) die specifische Wärme gleicher Volumina gleich ist.

Für solche Gase fand Régnault auch, dass ihre specifische Wärme für verschiedene Temperaturen dieselbe bleibt, wie er dies auch für die atmosphärische Luft gefunden hatte.

Für die leicht condensirbaren (unvollkommenen) Gase ist dies nicht mehr der Fall; so fand Régnault z. B. für die specifische Wärme der Kohlensäure

zwischen	— 30°	und	+ 10°	gleich	0,1843
„	— 10°	„	+ 100°	„	0,2025
„	— 10°	„	+ 210°	„	0,2169

also mit der Temperatur wachsend.

Die Versuche, welche Régnault über die specifische Wärme der Gase unter hohem Drucke anstellte, führten zu dem wichtigen Resultate, dass für atmosphärische Luft und Wasserstoffgas (also wohl auch für die übrigen nahe vollkommenen Gase) die specifische Wärme unabhängig ist von dem Druck, unter welchem sie stehen, dass also die gleiche Gewichtsmenge eines Gases für die gleiche Temperaturerhöhung der gleichen Wärmemenge bedarf, mag sie nun ein kleines oder ein grosses Volum einnehmen.

Früher waren die meisten Physiker der Ansicht, dass die specifische Wärme der Luft mit ihrer Ausdehnung zunehme.

Da (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) gleiche Volumina chemisch einfacher Gase gleich viele Atome (Molecüle) enthalten, so folgt hieraus auch der Satz: Die Atomwärme aller einfachen Gase ist gleich.

Dasselbe Resultat ergiebt sich auch, wenn man die specifische Wärme der einfachen Gase bei gleichem Gewicht mit ihrem Atomgewicht multiplicirt; es ergiebt sich dann

	Specifische Wärme	Atom-gewicht	Atom-wärme
O	0,2175	16	3,4800
N	0,2438	14	3,4132
H	3,4090	1	3,4090

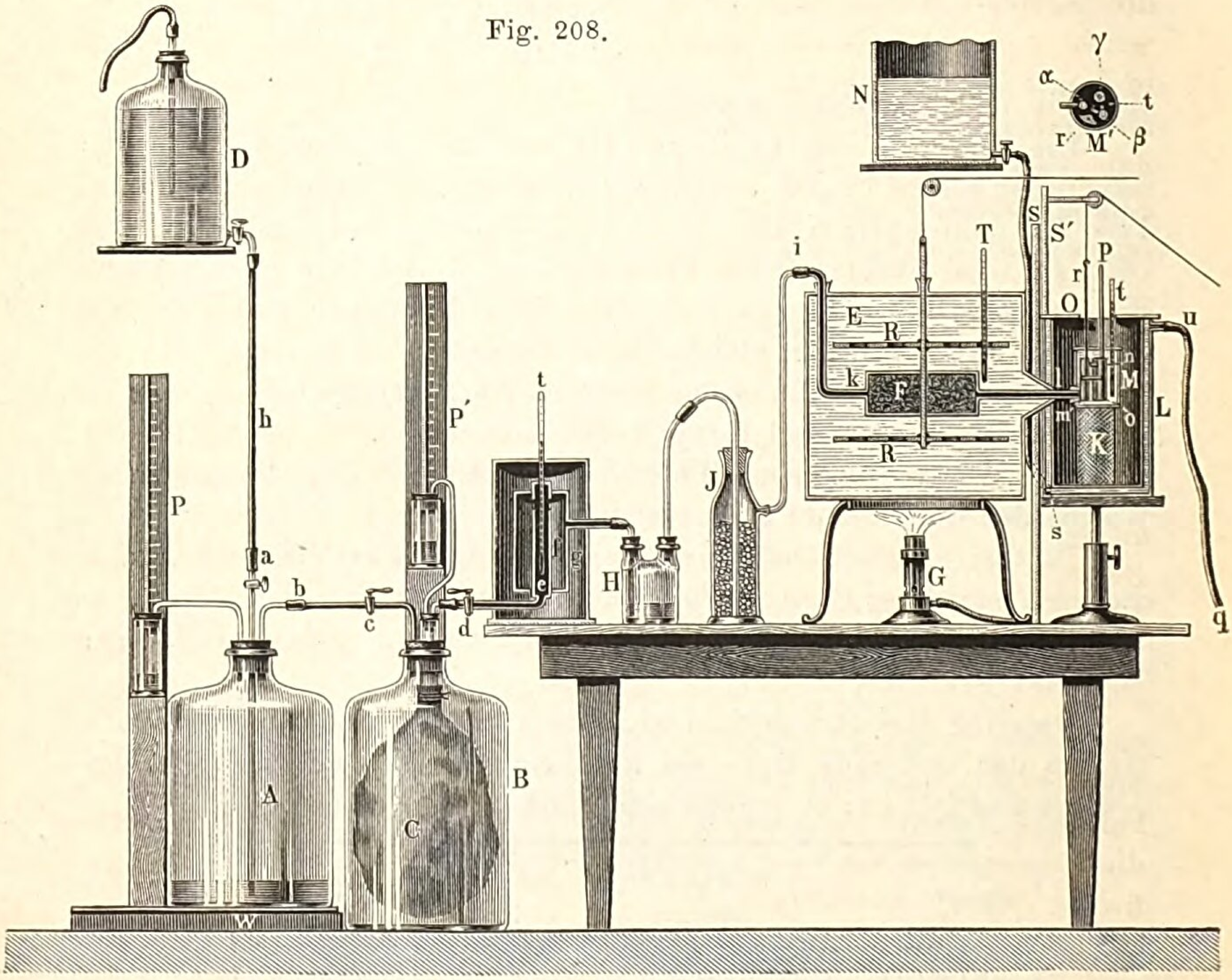
Eilhard Wiedemann[1]) hat einen Apparat zur Bestimmung der specifischen Wärme der Gase bei constantem Drucke beschrieben, welcher dem Régnault'schen an Genauigkeit nicht nachsteht und sich durch grössere Einfachheit und mindere Kostspieligkeit auszeichnet. Fig. 208 (a. f. S.) giebt eine schematische Durchschnittszeichnung desselben.

Das zu untersuchende getrocknete Gas wird zuerst in dem Kautschukballon *C*, von 20 Liter Inhalt, welcher innerhalb der Flasche *B* hängt, gesammelt. Indem man Wasser aus der Flasche *D* durch das Bleirohr *h* in die Flasche *A* fliessen lässt, wird Luft aus *A* nach *B* gedrängt und hierdurch das Gas aus dem Ballon in die Reihe der übrigen Apparate getrieben. Die Flasche *A* steht auf einer Brücken-

[1]) Pogg. Ann. 157, 1.

wage, von welcher nur die Tragplatte *W* abgebildet ist und kann nach Abnahme der Verbindungen bei *a* und *b* gewogen werden. Die beiden Wassermanometer *P* und *P'* messen den Ueberdruck. Die Temperatur des Gases wird beim Durchgange durch *e* am Thermometer *t* gemessen.

Fig. 208.



Man hat damit alle Daten, um die Quantität des aus dem Ballon *C* getriebenen Gases zu ermitteln.

Das durch *e* über *f* gegangene Gas durchstreicht, um die Schnelligkeit der Strömung beurtheilen zu können, das Schwefelsäure oder Quecksilber enthaltende Gefäss *H*, dann, um etwa mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten, das mit Glasperlen angefüllte Glas *J* und gelangt sodann über *i* bei *k* in den Erhitzungsapparat *F*. Derselbe ist ein 4 cm weites, 11 cm langes, mit Kupferdrehspänen ganz dicht angefülltes Kupferrohr, welches inmitten des Wasser- oder Paraffinbades *E* befestigt ist. Dasselbe wird durch den Brenner *G* geheizt, durch den Rührapparat *RR* umgerührt und dessen Temperatur wird am Thermometer *T* abgelesen. Mit dieser Temperatur tritt das Gas bei *l* in ein kurzes Rohrstück aus Neusilber (wegen der geringeren Wärmeleitungsfähigkeit) und bei *m* mittelst Korkverbindung in das Calorimeter *M*, welches vom Drahtkorbe *K* getragen, mitten in einem Gefässe *L* steht, zwischen dessen doppelten Wänden Wasser circulirt. Das letztere

fliesst aus *N* über *s* zu und über *u* bei *q* ab. Das Calorimeter selbst, von welchem bei *M'* ein Horizontaldurchschnitt gegeben ist, besteht aus einem cylindrischen Gefässe aus dünnem Silberblech von 5,5 cm Höhe, 4,2 cm Weite und 0,35 mm Wandstärke. In demselben stehen drei kleinere verticale Cylinder von 9 mm Weite und 41 mm Höhe, welche ganz mit Silberdrehspänen angefüllt sind. Das Gas tritt bei *m* in den ersten dieser Cylinder α unten ein, steigt durch die Silberspäne auf, geht bei *n* oben in den zweiten Cylinder β, steigt hinab, gelangt dann bei *o* in den dritten nach rückwärts gelegenen Cylinder γ und gelangt durch die Röhre *p* ins Freie. Ein kleiner Rührer *r* und ein feines Thermometer *t* vervollständigen die Einrichtung des Calorimeters. Der Deckel *O* und die mit Stanniol überzogenen Schirme *S* und *S'* schützen dasselbe vor der strahlenden Wärme des Erhitzungsapparates.

Die Wirksamkeit des Apparates dürfte hiernach genügend verständlich sein. Wegen der Details und der Vorsichtsmaassregeln beim Versuche verweisen wir auf die Originalabhandlung. Das Wesentliche an der Methode ist einmal das dem Apparate von de la Roche und Berard nachgebildete, aber sinnreich verbesserte Gaszuführungsverfahren, dann insbesondere die Anwendung des mit guten, porösen Wärmeleitern gefüllten Gefässes *F* im Erhitzungsapparate und der ebensolchen Gefässe α, β, γ im Calorimeter.

Die von E. Wiedemann erhaltenen Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle mitgetheilt. Die erste, zweite und dritte Spalte enthalten die wahren specifischen Wärmen bei 0°, 100°, 200°, bezogen auf die Gewichtseinheit, die vierte giebt den Unterschied der wahren specifischen Wärme bei 0° und 200°, ausgedrückt in Procenten derjenigen bei 0°. Die fünfte, sechste und siebente Spalte enthalten die wahren specifischen Wärmen, bezogen auf die Volumeinheit, die der Volumeinheit Luft = 0,2389 gesetzt.

	Specifische Wärme gleicher Gewichte			
	bei 0°	bei 100°	bei 200°	Unterschied in Procenten
Luft	0,2389	„	„	0
Wasserstoff	3,410	„	„	0
Kohlenoxyd	0,2426	„	„	0
Kohlensäure	0,1952	0,2169	0,2387	22,28
Aethylen	0,3364	0,4189	0,5015	49,08
Stickoxydul	0,1983	0,2212	0,2442	23,15
Ammoniak	0,5009	0,5317	0,5629	12,38

	Specifische Wärme gleicher Volumina		
	bei 0°	bei 100°	bei 200°
Luft	0,2389	"	"
Wasserstoff	0,2359	"	"
Kohlenoxyd	0,2346	"	"
Kohlensäure	0,2985	0,3316	0,3650
Aethylen	0,3254	0,4052	0,4851
Stickoxydul	0,3014	0,3362	0,3712
Ammoniak	0,2952	0,3134	0,3318

88 **Bestimmung des Verhältnisses zwischen der specifischen Wärme der Gase bei constantem Druck und bei constantem Volum. Methode von Clement und Desormes; akustische Methode.** Bis zum Jahre 1886 hielt man es für unausführbar, die specifische Wärme bei constantem Volum direct zu messen, weil die Masse der in Gefässe einzuschliessenden Gase nur relativ gering sein kann und ihre Capacität (Wasserwerth) nur einen Bruchtheil von jener der Gefässwände ausmacht. Erst in dem genannten Jahre gelang es J. Joly, mittelst des Dampfcalorimeters solche directe Bestimmungen zu erlangen, über welche wir später berichten werden. Der historischen Ordnung folgend, beschreiben wir zunächst die indirecten Methoden, und zwar zunächst diejenige von Clement und Desormes [1]).

Die Idee, die Wärmecapacität der Gase bei constantem Volum c_v zu ermitteln und sie mit ihrer Wärmecapacität bei constantem Drucke c_p zu vergleichen, rührt von Laplace her.

Nehmen wir an, ein Kilogramm Luft von der Celsiustemperatur t, also von der absoluten Temperatur $t + 272{,}6 = T$ werde bei constantem Drucke auf $T + 1$ Grad erwärmt. Die dazu nöthige Wärmemenge ist dann die „Wärmecapacität bei constantem Drucke", also $= c_p$. Drücken wir nachher die Luft wieder auf das ursprüngliche Volum zusammen, so steigt die Temperatur neuerdings um τ. Die Temperatur wäre also von vornherein von T an um $1 + \tau$ gestiegen, wenn man dieselbe Wärme derselben Luft bei constantem Volum zugeführt hätte. Die Wärmecapacitäten verhalten sich nun verkehrt wie die durch gleiche Wärmemengen hervorgebrachten Temperaturerhöhungen, also gilt:

$$c_p : c_v = 1 + \tau : 1 \quad \text{oder} \quad \frac{c_p}{c_v} = 1 + \tau \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

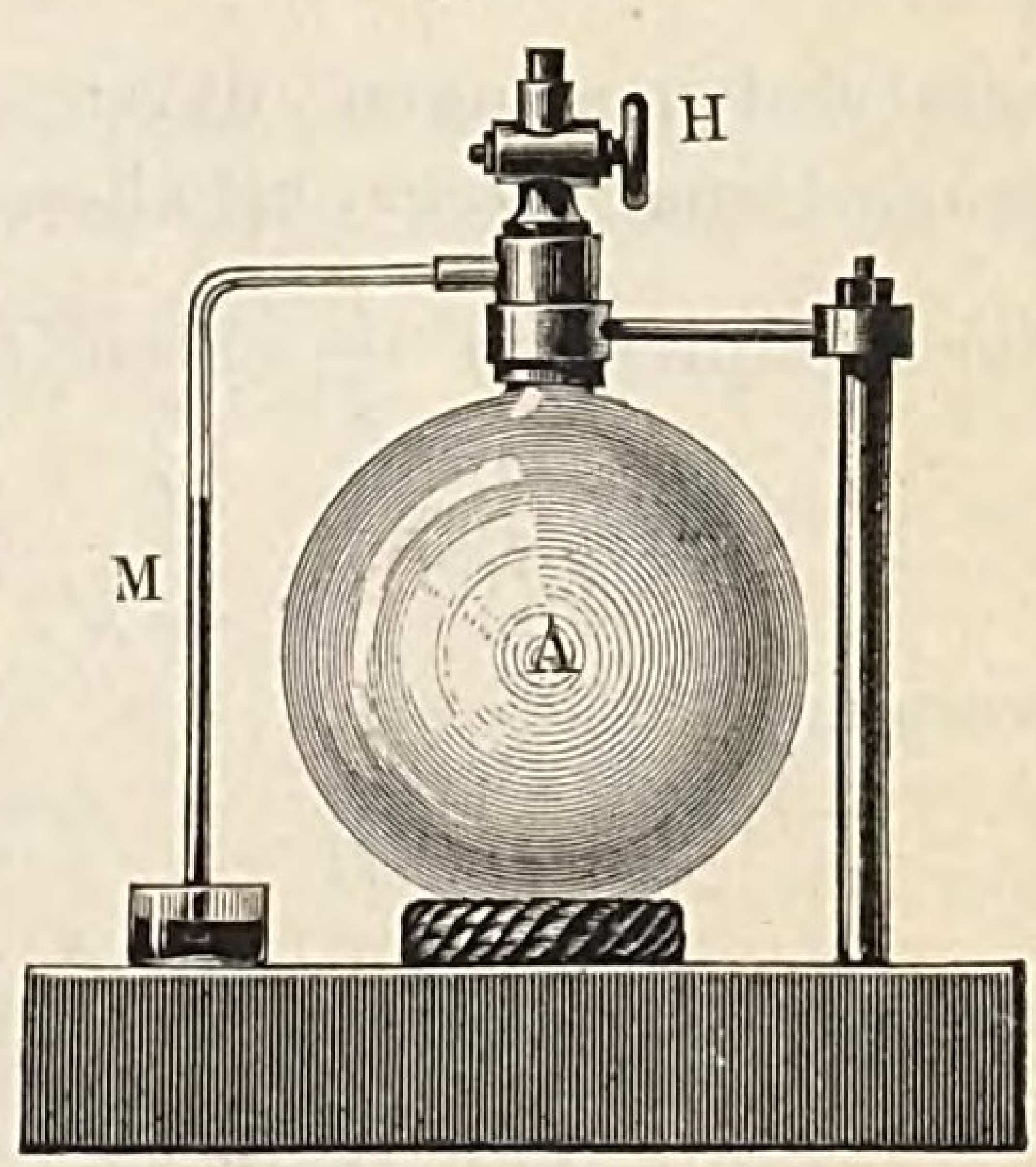
Wird Luft von T^0 bei constantem Drucke um 1^0 erwärmt, so steigt das Volum ebenfalls im Verhältniss von $T : T + 1$, es nimmt

[1]) Clement und Desormes, Journ. de Physique 89, 333.

also um $\frac{1}{T}$ des ursprünglichen Volums zu. Mithin ist also τ jene Temperatursteigerung, welche Luft von T^0 erfährt, wenn sie um $\frac{1}{T}$ ihres Volums comprimirt wird.

Um also τ zu bestimmen, muss man Luft um einen bestimmten Betrag comprimiren und ihre augenblickliche erhöhte Temperatur messen, bevor sie durch Wärmeabgabe an die Umgebung vermindert wird. Dies ist nur dadurch schnell und sicher möglich, dass man diese Temperatur aus dem Drucke der Luft selbst ableitet. Es gelang dies den Physikern Clement und Desormes durch folgendes sinnreiche Verfahren. Der möglichst grosse Ballon *A*, Fig. 209, ist oben mit einem Hahn *H* mit sehr weiter Bohrung, seitwärts mit einem Manometer *M* verbunden. Man verdünnt die im Ballon enthaltene trockene Luft, bis nach eingetretenem Temperaturgleichgewichte das Manometer eine Druckdifferenz $= h$ anzeigt, also der Druck im Inneren $= b - h$ geworden ist, wo b den Barometerstand bedeutet. Dann öffnet man rasch den Hahn *H* und hält ihn nur so lange ($^1/_2$ Secunde ungefähr) offen, bis das Manometer Druckgleichheit mit der Atmosphäre anzeigt. Nach dem Schlusse des Hahnes kühlt sich nun die Luft, deren absolute Temperatur von T auf $T + x$ erhöht worden war, wiederum auf T^0 ab, und es sinkt in Folge davon der Druck im Inneren auf $b - h'$, indem das Manometer eine Höhe h' zeigt.

Fig. 209.



Bezeichnet man das Volum des Ballons mit V und berücksichtigt man, dass die von aussen eintretende Luft Atmosphärendruck und die Temperatur der Umgebung besitzt, so erhält man bezüglich des Volums, des Druckes und der Temperatur der ursprünglich im Ballon enthaltenen Luft folgende Zustände:

	Volum	Druck	Absolute Temperatur
I. Vor dem Oeffnen des Hahnes	V	$b - h$	T
II. Im Momente des Schliessens des Hahnes	V'	b	$T + x$
III. Nach Eintritt der ursprünglichen Temperatur	V'	$b - h'$	T

Nach Mariotte's und Gay-Lussac's Gesetz folgt dann aus I. und III.:

$$V(b - h) = V'(b - h'),$$

woraus dann

$$\frac{V - V'}{V} = \frac{h - h'}{b - h'}$$

erhalten wird; dies ist die Volumverminderung im Verhältniss zum ursprünglichen Volum. Aus II. und III. folgt ferner:

$$\frac{b}{b - h'} = \frac{T + x}{T},$$

woraus

$$x = \frac{h'}{b - h'} T$$

als jene Temperatursteigerung erhalten wird, welche der Compression $\frac{h - h'}{b - h'}$ entspricht. Indem wir nun annäherungsweise die Temperatursteigerungen durch geringe Compressionen diesen letzteren proportional setzen, erhalten wir jene Temperatursteigerung τ, welche der Compression $\frac{1}{T}$ entspricht, durch folgende Proportion:

$$\frac{h'}{b - h'} T : \frac{h - h'}{b - h'} = \tau : \frac{1}{T},$$

woraus

$$\tau = \frac{h'}{h - h'},$$

also mit Rücksicht auf 1):

$$\frac{c_p}{c_v} = \tau + 1 = \frac{h}{h - h'} \quad \dots\dots\dots \quad 2)$$

folgt.

Dieses Verhältniss $\frac{c_p}{c_v}$ wird gewöhnlich mit k bezeichnet.

Ein von Clement und Desormes angestellter Versuch ergab:

$$h = 188\,\text{mm},\ h' = 49\,\text{mm},$$

also

$$k = \frac{188}{139} = 1{,}356.$$

Masson fand nach dieser Methode $k = 1{,}419$.

Die nach Gleichung 2) berechneten Werthe von k fallen aus zwei Gründen zu klein aus; einmal, weil schon während des Einströmens der Luft eine merkliche Wärmemenge durch die Gefässwände weggenommen wird, wenn die Einströmungsöffnung nicht hinlänglich gross ist, um eine sehr rasche Ausgleichung des Druckes zu gestatten; dann auch, weil die Gleichung 2) selbst nur eine Näherungsformel ist, welche nur dann nahezu richtige Werthe für k liefern kann, wenn die ursprüngliche Verdünnung der Luft gering, also h nur ein unbedeutender Bruchtheil des atmosphärischen Druckes ist.

Um statt dieser ganz elementaren aber nicht richtigen Ableitung auch eine richtige zu geben, müssen wir das später erst abzuleitende Poisson'sche Gesetz als bekannt voraussetzen. Dasselbe sagt, dass, wenn ein Gas vom Anfangsvolum v und dem Anfangsdruck p auf das Endvolum v' und den Enddruck p' ohne Wärmeabgabe comprimirt wird, zwischen diesen Grössen und der Grösse $k = \frac{c_p}{c_v}$ die Beziehung gelte:

$$\left(\frac{v}{v'}\right)^k = \frac{p'}{p},$$

führen wir statt der Volumina die Dichten δ, δ' und für die Drucke ihre Werthe aus I. und II. S. 383 ein, so kommt

$$\left(\frac{\delta'}{\delta}\right)^k = \frac{b}{b-h},$$

die Dichte δ' ändert sich beim Uebergang aus II. in III. nicht, weil Volum und Masse der Luft unverändert bleiben. Da überdies die Temperatur in III. und I. gleich hoch ist, so gilt

$$\frac{\delta'}{\delta} = \frac{b-h'}{b-h},$$

mithin

$$\left(\frac{b-h'}{b-h}\right)^k = \frac{b}{b-h},$$

woraus

$$k = \frac{\log b - \log (b-h)}{\log (b-h') - \log (b-h)} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 3)$$

folgt. Für kleine Werthe von h und h' kann man in diesem Ausdrucke näherungsweise statt der Logarithmen die Zahlen setzen, wodurch man die Formel 2) erhält.

Weisbach und Hirn änderten diese Methode dahin ab, dass sie die Luft in einem entsprechenden Gefässe comprimirten, was den Vortheil hat, dass grössere Druckdifferenzen und ausschliesslich trockene Luft zur Anwendung kommen. Nachdem der Ueberdruck h der comprimirten Luft an einem Manometer beobachtet worden war, wurde eine grosse Ausströmungsöffnung momentan geöffnet und beobachtet, um welche Höhe h' die Manometersäule wieder stieg, während die durch das rasche Ausströmen abgekühlte Luft sich allmälig wieder bis zur Temperatur der Umgebung erwärmte.

In diesem Falle giebt die Formel:

$$k = \frac{\log (b+h) - \log b}{\log (b+h) - \log (b+h')},$$

in welcher b den Barometerstand, h den Ueberdruck der comprimirten Luft und h' die Höhe bezeichnet, um welche die beim momentanen Ausströmen auf Null gesunkene Manometersäule wieder steigt, während die erkaltete Luft sich bis zur Temperatur der Umgebung erwärmt.

Bei einem von Hirn mit einem Gefässe von 10 Litern Inhalt angestellten Versuche waren die durch eine Säule von Schwefelsäurehydrat gemessenen Druckhöhen

$$b = 5{,}469\,\text{m},$$
$$h = 3{,}543$$
$$h_1 = 0{,}808$$

also

$$k = 1{,}38.$$

Als Mittel aus 40 derartigen Versuchen fand Hirn

$$k = 1{,}3845$$

Weisbach fand nach dieser Methode $k = 1{,}4025$
Cazin „ „ „ „ $k = 1{,}41$
Röntgen „ „ „ „ $k = 1{,}4053$

Röntgen wendete ein sehr grosses Gefäss von 70 Litern Inhalt an, bestimmte den Druck statt an einem Manometer mittelst eines eingesetzten gewellten Neusilberbleches, wie es an dem Aneroidbarometer in Verwendung kommt, dessen kleinste Bewegungen durch Spiegelablesung gemessen wurden, und brachte eine Correction wegen der Wärmeausgleichung an den Wänden während des Ausströmens an.

Lummer und Pringsheim wandten einen kupfernen Ballon von 90 Litern Inhalt an, der in einem Wasserbade von constanter Temperatur gehalten wurde. Das zu verwendende Gas wurde bei höherem als atmosphärischem Drucke eingefüllt und dieser Druck mittelst eines Schwefelsäuremanometers gemessen, ebenso die Temperatur des Wasserbades bestimmt. Dann wurde der Hahn geöffnet und es handelte sich nun darum, rasch die Temperatur zu messen, welche das Gas annahm. Es geschah dies auf elektrischem Wege durch Messung des Leitungswiderstandes eines sehr dünnen Platinstreifens von nur 0,0008 mm Dicke, welcher, in der Mitte des Ballons aufgehängt, sehr schnell die Temperatur des Gases annimmt. Die Widerstandsänderung wurde mittelst der Wheatstone'schen Brückenmethode gemessen, wie im dritten Bande gezeigt wird. Nach Anbringung einer kleinen Correction wegen der Ausstrahlung des Platins erhielten die genannten Physiker folgende Werthe für $\frac{c_p}{c_v}$:

	Luft	Sauerstoff	Kohlendioxyd	Wasserstoff
$\frac{c_p}{c_v} =$	1,4015	1,3962	1,2961	1,4084

was mit den Resultaten von Weisbach und Röntgen sehr nahe übereinstimmt.

Auf eine von Assmann [1]) erdachte und von P. A. Müller [2]) weiter ausgebildete Methode, aus der Schwingungsdauer einer in einer U-för-

[1]) Assmann, Pogg. Ann. 85, 1, 1852.
[2]) P. A. Müller, Wiedem. Ann. 18, 94, 1883.

migen Röhre, deren Enden durch Kugeln abgesperrt sind, enthaltenen Flüssigkeit das Verhältniss $\frac{c_p}{c_v}$ abzuleiten, können wir hier nicht näher eingehen.

Akustische Methode. Im ersten Bande, S. 639, haben wir bereits mitgetheilt, dass in der von Laplace ergänzten Formel für die Schallgeschwindigkeit das Verhältniss $\frac{c_p}{c_v}$ vorkommt, woraus folgt, dass man aus genauen Messungen der Schallgeschwindigkeit dieses Verhältniss berechnen kann.

Diese Formel lautet:

$$C = \sqrt{\frac{E}{D}\frac{c_p}{c_v}},$$

worin bedeuten:

C die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Luft bei 0^0
$= 33175$ cm pro Secunde,
E den Druck des Gases $= 1033{,}2 \times g = 1033{,}2 \times 980{,}6$,
D die Dichte " " $= 0{,}001293$.

Setzt man diese Werthe in die Formel für C und löst für $\frac{c_p}{c_v}$ auf, so kommt

$$\frac{c_p}{c_v} = 1{,}40.$$

Kennt man $c_p = 0{,}2375$, so erhält man daraus $c_v = \frac{0{,}2375}{1{,}40} = 0{,}1690$.

Mittelst der in der Akustik beschriebenen Methode von Kundt können die Schallgeschwindigkeiten in verschiedenen Gasen und daraus die Werthe von $\frac{c_p}{c_v}$ gefunden werden, wie dies von Kayser, Wüllner und Strecker ausgeführt worden ist.

Wir werden die Resultate im nächsten Paragraphen mittheilen.

Directe Bestimmung der specifischen Wärme der Gase bei constantem Volum von Joly; Uebersicht der specifischen Wärme der Gase. 89 Joly[1]) hat die schwierige Aufgabe zu lösen versucht, die specifische Wärme der Gase bei constantem Volum direct zu bestimmen und er bedient sich dazu des Dampfcalorimeters, welches als Differentialcalorimeter eingerichtet war. Zwei kupferne Hohlkugeln von ca. 158 ccm Inhalt und 92,2 g Gewicht von ganz gleichem Wasserwerth wurden an den Enden einer gleicharmigen

[1]) J. Joly, Proc. Roy. Soc. 41, 352, 1886; Philos. Trans. 182 A, 73, 1892; 185, 943, 1894.

empfindlichen Wage aufgehängt. Die Kugeln schwebten im Inneren der Dampfräume. Die eine Kugel wurde leer gepumpt, die andere mit dem zu untersuchenden Gase (es wurden Luft, Kohlendioxyd und Wasserstoff untersucht) unter verschiedenen höheren Drucken bis über 26 Atmosphären gefüllt. Durch die Differentialanordnung werden die Fehler der Strahlung etc. vermieden und der Ueberschuss des an der gaserfüllten Kugel condensirten Wasserdampfes bestimmt. Die specifische Wärme lässt sich dann aus der Gleichung

$$w\lambda = pc\,(t' - t)$$

berechnen, worin w diesen Ueberschuss des condensirten Wassers, λ die Verdampfungswärme bei t', p das Gewicht des Gases, t die Lufttemperatur, t' die Dampftemperatur und c die gesuchte Wärmecapacität bedeuten.

Die Versuche mit Luft und Kohlendioxyd führten zu den in der folgenden Tabelle unter c_v aufgeführten Zahlen. Die Versuche mit Wasserstoff sind noch nicht abgeschlossen. Joly berechnete aus denselben lineare Interpolationsgleichungen für die Abhängigkeit vom Drucke resp. der Dichte der Gase, aus denen die specifische Wärme für 1 Atm. Druck durch Extrapolation erhalten wurde. Um die so bestimmten Werthe für Luft $c_v = 0{,}17154$ und für CO_2 $c_v = 0{,}1654$ mit den indirecten Bestimmungen vergleichbar zu machen, sind sie noch auf die gleiche Wärmeeinheit zu reduciren. Man erhält dann Zahlen, welche nur wenig grösser sind, als die indirect erhaltenen.

Die nachfolgende Tabelle[1]) enthält für die wichtigsten Gase und für Quecksilberdampf die Molecularformel, die normale Dichte, dann die experimentell gefundenen Werthe c_p/c_v, ebenso die Werthe von c_p und von c_v mit Beifügung der Autoren.

Man entnimmt diesen Zahlen Folgendes:

1. Die Werthe von c_p/c_v sind desto kleiner, je grösser die Anzahl der Atome im Molecül ist. Quecksilberdampf enthält nur einatomige Molecüle, für ihn hat c_p/c_v den grössten Werth, 1,666.
2. Die sogenannten permanenten Gase mit zweiatomigen Molecülen haben alle nahe denselben Werth, $c_p/c_v = 1{,}40$.
3. Die leicht coërciblen und die mehratomigen Gase haben Werthe zwischen 1,4 und 1,24. Diese Zahlen haben durch theoretische Untersuchungen von Clausius, Maxwell, Boltzmann und O. E. Meyer ein erhöhtes Interesse gewonnen.

[1]) Auszugsweise dem Handbuche von Winkelmann entnommen und mit Joly's Resultaten ergänzt.

Tabelle der Werthe von c_p/c_v, c_p und c_v.

Gas	Molecularformel	Dichte	c_p/c_v	c_p	c_v
					Druck in Atmosphären
Luft	—	1	1,405 Masson	0,2375 Régnault	6,81 0,17202 } Joly
			1,41 Cazin		9,56 0,17111 } Joly
			1,405 Röntgen		13,56 0,17193 } Joly
			1,4106 Kayser		14,53 0,17192 } Joly
			1,405 bei 0° } Wüllner		14,58 0,17252 } Joly
			1,405 bei 100° } Wüllner		23,35 0,17223 } Joly
			1,406 Müller		26,62 0,17225 } Joly
			1,4015 Lummer u. Pringsheim		1 0,17154 } Joly
					(Temperaturintervall 12 bis 100°)
Sauerstoff .	O_2	1,1056	1,41 Cazin	0,2175 Régnault	
			1,405 Masson		
			1,402 Müller		
			1,396 Lummer u. Pringsheim		
Stickstoff . .	N_2	0,9713	1,41 Cazin	0,2438 Régnault	
			1,405 Masson		
Wasserstoff	H_2	0,0692	1,41 Cazin	3,4090 Régnault	
			1,405 Masson		
			1,385 Röntgen		
			1,408 Lummer u. Pringsheim		
Kohlenoxyd	CO	0,9673	1,41 Cazin	0,2450 Régnault	
			1,413 Masson	0,2426 E. Wiedemann	
			1,403 bei 0° } Wüllner		
			1,397 bei 100° } Wüllner		
Stickoxyd .	NO	1,0384	1,394 Masson	0,2317 Régnault	
Kohlendioxyd . . .	CO_2	1,5201	1,291 Cazin	0,1870 bei 0° } Régnault	0,1654 f. 1 Atm. u. Intervall 12 bis 100° } Joly
			1,277 Masson	0,2145 bei 100° } Régnault	
			1,305 Röntgen	0,1952 bei 0° } E. Wiedemann	
			1,311 bei 0° } Wüllner	0,2169 bei 100° } E. Wiedemann	
			1,284 bei 100° } Wüllner		
			1,265 Müller		
			1,296 Lummer u. Pringsheim		
Chlor . . .	Cl_2	2,450	1,323 Strecker	0,1155 Strecker	
				0,1141 Régnault	
Brom . . .	Br_2	5,525	1,292 Strecker	0,0553 Strecker	
				0,0555 Régnault	
Jod	J_2	8,766	1,307 Strecker	0,0336 Strecker	
Chlorwasserstoff . . .	HCl	1,2596	1,392 Masson	0,1852 Régnault	
			1,394 Strecker	0,1940 Strecker	
			1,393 Müller		

Tabelle der Werthe von c_p/c_v, c_p und c_v (Fortsetzung).

Gas	Molecular-formel	Dichte	c_p/c_v	c_v	c_p
Stickoxydul . . .	N_2O	1,5241	1,285 Cazin 1,270 Masson 1,311 bei 0° } Wüllner 1,274 bei 100° } Wüllner	0,2262 Régnault 0,1983 bei 0° } E. Wiedemann 0,2212 bei 100° } E. Wiedemann	
Schweflige Säure .	SO_2	2,2113	1,262 Cazin 1,248 Masson	0,1544 Régnault	
Schwefelwasserstoff	H_2S	1,1747	1,258 Masson 1,276 Müller	0,2432 Régnault	
Ammoniak	NH_3	0,5894	1,328 Cazin 1,304 Masson 1,317 bei 0° } Wüllner 1,279 bei 100° } Wüllner 1,262 bei 20°, Müller	0,5084 Régnault 0,5009 bei 0° } E. Wiedemann 0,5317 bei 100° } E. Wiedemann	
Grubengas	CH_4	0,5527	1,319 Masson 1,316 Müller	0,5929 Régnault	
Aethylen	C_2H_4	0,9672	1,252 Cazin 1,260 Masson 1,245 bei 0° } Wüllner 1,189 bei 100° } Wüllner 1,243 bei 22°, Müller	0,4040 Régnault 0,3364 bei 0° } E. Wiedemann 0,4189 bei 100° } E. Wiedemann	
Quecksilberdampf .	Hg	6,92	1,666 Kundt und Warburg	0,0246 Kundt und Warburg	

90 **Schmelzwärme und Erstarrungswärme, Bestimmung derselben.** Damit ein fester Körper schmelze, ist nicht allein erforderlich, dass er bis zum Schmelzpunkte erwärmt werde, sondern es muss ihm noch eine gewisse Wärmemenge darüber zugeführt werden. Diese bringt (beim idealen Verlauf des Schmelzprocesses) keine Temperaturerhöhung des Körpers hervor, die Temperatur bleibt vielmehr während des Schmelzens constant, bis der Körper geschmolzen ist, dann erst bringt weitere Wärmezufuhr wieder Steigerung der Temperatur, (§. 36). Diejenige Wärmemenge nun, welche 1 g des bereits auf der Schmelztemperatur befindlichen Körpers braucht, um flüssig zu werden, heisst seine Schmelzwärme (auch latente Schmelzwärme, weil sie dem Thermometer verborgen bleibt). Beim Erstarren des vorher bis auf den Erstarrungspunkt abgekühlten Körpers wird eine gleich grosse Wärmemenge wieder frei, sie heisst Erstarrungswärme.

Schmelzwärme und Erstarrungswärme sind für alle die Körper gleich, bei welchen der Schmelzprocess und der Erstarrungsprocess in

symmetrischer Weise (§. 36) vor sich geht. Denken wir uns, dass die Abscissen in der Fig. 87 I (S. 152) direct die zugeführten und abgeführten Wärmemengen vorstellen, so stellt offenbar die Länge BC die Schmelzwärme, die Länge $C'B'$ die Erstarrungswärme vor. In Fig. 87 II sind Schmelz- und Erstarrungswärme nicht scharf begrenzt, die Wärmemengen MB und CN werden nur theilweise zum Schmelzen, theilweise noch zur Temperaturerhöhung verwendet. Insofern dem völligen Schmelzen ein Erweichen vorausgeht, kann man dann den ersten Theil der Schmelzwärme auch Erweichungswärme nennen. Nur BC ist reine Schmelzwärme. Aehnlich ist es daselbst mit der Erstarrungswärme. Beim Schema Fig. 87 III werden die Grenzen der Schmelzwärme und der Erstarrungswärme vollständig maskirt und unbestimmt. In den Fällen Fig. 87 V und VI wird die plötzlich im Moment des Erstarrens frei werdende Schmelzwärme zu einer neuerlichen Temperaturerhöhung verwendet. Im Falle VII endlich ist die Erstarrungswärme verschieden gross von der Schmelzwärme.

Wir werden im Folgenden, wo nicht ausdrücklich etwas Anderes erwähnt wird, stets den idealen Fall, der durch das Schema I dargestellt ist, voraussetzen.

In dieser Gesammtwärme ist aber noch ein Antheil von Wärme enthalten, den wir bisher nicht beachtet haben. So oft ein Körper durch Wärmezufuhr eine Volumvergrösserung erleidet, während ein Druck auf ihm lastet (sei es Atmosphärendruck allein oder ein künstlicher), wird ein Theil der zugeführten Wärme verbraucht, um die zur Ueberwindung dieses Druckes aufgewendete Arbeit zu leisten.

Bei der Ausdehnung fester und flüssiger Körper durch die Wärme ist dieser Antheil so klein, dass er in der Regel vernachlässigt wird. Bei der Ausdehnung der Gase dagegen ist er von beträchtlicher Grösse und deshalb mussten wir zwischen der specifischen Wärme bei constantem Volum und jener bei constantem Drucke unterscheiden. Beim Schmelzen der Körper ist dagegen wiederum die Volumänderung so gering, dass die darauf verwendete Arbeit und demnach die dazu verbrauchte Wärme praktisch vernachlässigt werden kann. Theoretisch ist sie aber mit in der Gesammtschmelzwärme enthalten.

Bestimmung der Schmelzwärme. Beschränken wir uns zunächst auf solche Körper, deren Schmelzprocess nach der im §. 36 dargestellten idealen Weise vor sich geht, bei welchen also während der ganzen Dauer des Schmelzens dieselbe Schmelztemperatur herrscht und bei welchen die specifischen Wärmen im festen und im flüssigen Zustande jede für sich constant sind, also mit der Temperatur sich nicht ändern. In diesem Falle ist es ganz leicht, nach denselben Methoden, nach welchen man die specifischen Wärmen misst, auch die Schmelzwärme zu bestimmen.

Man erhitzt eine gewogene Menge P des Körpers auf eine Tem-

peratur t, welche höher ist als die Schmelztemperatur θ und kühlt denselben im Wassercalorimeter ab, bis zu einer Temperatur τ', welche niedriger ist als die Schmelztemperatur θ. Ist der Wasserwerth des Calorimeters sammt Zugehör gleich W, die Anfangstemperatur desselben gleich τ, die specifische Wärme des Körpers im festen Zustande $= c$, im geschmolzenen $= c'$, bezeichnen wir ferner die Schmelzwärme mit σ, so gilt für die ins Calorimeter übergeführte Wärme offenbar folgende Gleichung:

$$Pc'(t - \theta) + P\sigma + Pc(\theta - \tau') = W(\tau' - \tau) \quad . \quad . \quad 1)$$

Es ist nämlich $Pc'(t - \theta)$ die Wärme, welche der geschmolzene Körper abgiebt, während er bis zum Erstarrungspunkte θ abgekühlt wird;

es ist ferner $P\sigma$ die Wärme, welche der geschmolzene Körper abgiebt, während er erstarrt;

„ „ „ $Pc(\theta - \tau')$ die Wärme, welche der erstarrte Körper abgiebt, während er vom Erstarrungspunkte θ bis auf τ' abgekühlt wird;

es ist endlich $W(\tau' - \tau)$ die Wärme, welche das Calorimeter aufnimmt, während es von τ auf τ' erwärmt wird.

Aus 1) ergiebt sich dann:

$$\sigma = \frac{W}{P}(\tau' - \tau) - c'(t - \theta) - c(\theta - \tau').$$

Diese Methode setzt also die Kenntniss von c und c' voraus. Sind dieselben noch nicht bekannt, so lassen sie sich leicht durch zwei weitere Versuche bestimmen. Man macht also dann im Ganzen drei Versuche mit drei verschiedenen Anfangstemperaturen des zu untersuchenden Körpers.

t' sei eine ziemlich hohe Temperatur über dem Schmelzpunkte;
t „ „ wenig höhere Temperatur als der Schmelzpunkt;
θ sei die Schmelz- oder Erstarrungstemperatur;
t_1 sei eine wenig tiefere Temperatur als der Schmelzpunkt;
τ', τ'_1, τ'_2 sei die viel tiefere End- } Temperatur des Calorimeters,
τ, τ_1, τ_2 sei die noch tiefere Anfangs- } beim ersten, zweiten und dritten Versuche.

Beim ersten Versuche wird der geschmolzene Körper mit der Temperatur t' eingetaucht; es gilt dann:

$$Pc'(t' - \theta) + P\sigma + Pc(\theta - \tau') = W(\tau' - \tau).$$

Beim zweiten Versuche wird der geschmolzene Körper mit der Temperatur t eingetaucht; man hat:

$$Pc'(t - \theta) + P\sigma + Pc(\theta - \tau'_1) = W(\tau'_1 - \tau_1).$$

Beim dritten Versuche wird der erstarrte Körper mit der Temperatur t_1 eingetaucht; diesmal gilt:

$$Pc\,(t - \tau'_2) = W\,(\tau'_2 - \tau_2).$$

Der letzte Versuch liefert direct den Werth von c; substituirt man diesen in der ersten und zweiten, so eliminirt man durch Subtraction derselben σ und erhält c', endlich erhält man σ selbst, indem man die gefundenen Werthe von c und c' in eine der ersten beiden Gleichungen substituirt.

Bei der praktischen Ausführung sind dieselben Vorsichtsmaassregeln und Correctionen anzuwenden, welche wir in den §§. 73 und 74 besprochen haben.

Die eben beschriebene Methode lässt unter Umständen mehrere Modificationen zu. So kann man vor Allem statt des Wassercalorimeters auch das Bunsen'sche Eiscalorimeter benutzen, um die übertragenen Wärmemengen zu messen. Ferner kann man, wenn auch minder genau, so verfahren, dass man in einem ersten Versuche den Körper in geschmolzenem, in einem zweiten in erstarrtem Zustande, jedoch beide Male sehr nahe bei derselben Temperatur θ, welche gleich dem Schmelzpunkte ist, anwendet. Die Differenz der übertragenen Wärmemengen bei Erlangung derselben Endtemperatur giebt, auf die Gewichtseinheit reducirt, in diesem Falle direct die Schmelzwärme, ohne dass die specifischen Wärmen bekannt zu sein brauchen.

Bei Körpern mit sehr niedrigem Schmelzpunkte wird man umgekehrt verfahren, indem man sie im erstarrten Zustande ins Calorimeter bringt und in demselben schmelzen lässt.

Bei Körpern, die, in Glasgefässe eingeschlossen, leicht Unterkühlung bis zur Anfangstemperatur des Calorimeters vertragen, ohne sofort zu erstarren, kann die Untersuchung in folgender Weise vereinfacht werden. Man bringt die Substanz in eine Glaskugel mit angesetzter Glasröhre, welche als Stiel dient, verschliesst die Oeffnung, bringt sie zum Schmelzen und lässt langsam erkalten. Dann taucht man die Kugel in das gefüllte Calorimeter, wo sie unter Rühren so lange verweilt, bis man überzeugt sein darf, dass Alles dieselbe Temperatur angenommen hat. Nun öffnet man die Röhre, bringt ein Splitterchen eines Krystalles der Substanz hinein, wodurch die Erstarrung eingeleitet wird und führt den Versuch ähnlich wie bei der Bestimmung der specifischen Wärme zu Ende. Ist P die Menge der Substanz, c ihre specifische Wärme in festem Zustande, τ die Anfangs-, τ' die (corrigirte) Endtemperatur des Calorimeters, W der Wasserwerth desselben incl. des eintauchenden Glases, so ist $W\,(\tau' - \tau)$ die beim Erstarren frei gewordene Wärme. Zieht man von derselben den Antheil $Pc\,(\tau' - \tau)$ ab, welcher zur Erwärmung der Substanz von τ auf τ' gedient hat, so erhält man für den bei τ^0 stattfindenden Uebergang der Substanz aus dem geschmolzenen Zustande in den festen Zustand die Wärmemenge

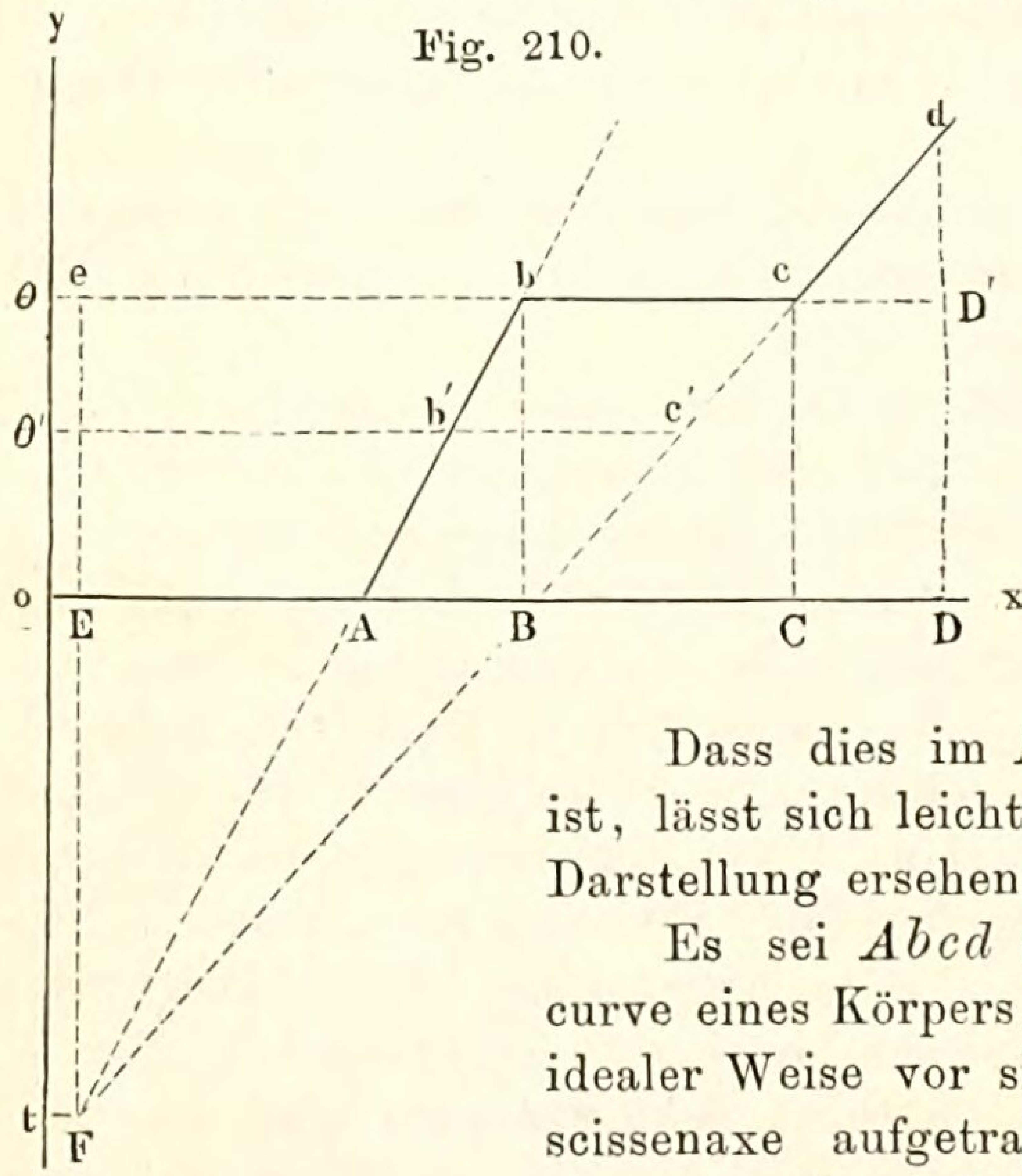
$$P\sigma = W(\tau' - \tau) - Pc(\tau' - \tau),$$

also

$$\sigma = \frac{(W - Pc)(\tau' - \tau)}{P} = \text{der Schmelzwärme für } \tau^0.$$

Es fragt sich nun, ob diese so gefundene Schmelzwärme dieselbe ist wie diejenige, welche bei der eigentlichen Schmelz- und Erstarrungstemperatur θ beobachtet worden wäre. Dies führt uns überhaupt zur Untersuchung der Frage, ob der Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand oder umgekehrt bei allen Temperaturen gleichviel Wärme verbraucht oder in Freiheit setzt.

Fig. 210.



Dass dies im Allgemeinen nicht der Fall ist, lässt sich leicht aus folgender graphischer Darstellung ersehen.

Es sei $Abcd$ (Fig. 210) die Temperaturcurve eines Körpers, dessen Schmelzprocess in idealer Weise vor sich geht. Die auf der Abscissenaxe aufgetragenen Abstände bedeuten also zugeführte Wärmemengen, die Ordinaten die dadurch erreichten Temperaturen über 0° C. In A hat der Körper 0°; nach Zufuhr der Wärmemenge AB steigt seine Temperatur bis zur Höhe der Schmelztemperatur $Bb = \theta$. Nach weiterer Zufuhr der Wärmemenge BC ist das Schmelzen beendet, die Temperatur Cc immer noch $= \theta$. Weitere Wärmezufuhr CD steigert nun die Temperatur bis zur Höhe $Dd = t^0$.

Es ist dann:

$\frac{AB}{Bb} = c$ die specifische Wärme des Körpers im festen Zustande;

$\frac{CD}{D'd} = c'$ die specifische Wärme des Körpers im flüssigen Zustande;

$BC = bc = \sigma$ die Schmelzwärme des Körpers bei der Temperatur θ.

Wenn man nun aber die Aenderung des Aggregatzustandes bei einer anderen Temperatur, z. B. θ', zu Stande bringt, so stellt nicht mehr bc, sondern $b'c'$ die Grösse der Schmelzwärme vor. Falls nun nicht die beiden specifischen Wärmen im festen und geschmolzenen Zustande gleich gross, also die Linien Ab und cd parallel sind, so muss die Schmelzwärme verschieden gross ausfallen, ja es muss eine Temperatur t geben, für welche sie gleich 0 wird. Dieser Temperatur

entspricht offenbar die Ordinate des Durchschnittspunktes F der verlängerten Geraden bA und dc.

Der algebraische Zusammenhang zwischen der Schmelzwärme σ, den beiden specifischen Wärmen c und c', der normalen Schmelztemperatur θ und jener Temperatur t, für welche $\sigma = 0$ wird, lässt sich aus der Figur leicht folgendermaassen entwickeln.

Zunächst gelten die Proportionen

$$\frac{eb}{eF} = \frac{AB}{Bb} = c \quad \text{und} \quad \frac{ec}{eF} = \frac{cD'}{D'd} = c'.$$

Berücksichtigt man nun, dass

$$eF = \theta + t, \; ec = eb + \sigma,$$

so findet man

$$eb = c\,(\theta + t), \; eb + \sigma = c'\,(\theta + t),$$

woraus

$$\sigma = (\theta + t)\,(c' - c) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 2)$$

folgt.

Es ist nun von Person[1]) darauf aufmerksam gemacht worden, dass die Temperatur t für eine grössere Anzahl von nichtmetallischen Körpern gleich gross und zwar nahe $= 160^0$ unter 0 beträgt. Setzt man also für t in 2) den Werth 160 und für θ, c' und c die zugehörigen Werthe unter, so erhält man einen theoretischen Werth von σ, dessen nahe Uebereinstimmung mit dem direct beobachteten die Richtigkeit der Person'schen Regel, d. h. die Richtigkeit der Gleichung

$$\sigma = (\theta + 160)\,(c' - c)$$

beurtheilen lässt. Die Tabelle von Person zeigt dieses.

Substanz	Normaler Schmelzpunkt	Specif. Wärme		Schmelzwärme	
		im festen Zustande	im flüssigen Zustande	beobachtet	berechnet
	θ	c	c'	σ	$(\theta + 160)(c' = c)$
Wasser (Eis)	0^0	0,504	1,000	79,25	79,20
Phosphor	44,2	0,179	0,204	5,03	5,23
Schwefel	115,2	0,203	0,234	9,37	9,35
Natronsalpeter	310,5	0,278	0,413	62,97	63,40
Kalisalpeter	339,0	0,239	0,332	47,37	46,46
Chlorcalcium mit 3 Aeq. Wasser	28,5	0,345	0,555	40,70	39,58
Phosphorsaures Natron mit 25 Aeq. Wasser .	36,4	0,401	0,747	66,80	66,48

Die Person'sche Regel trifft insbesondere bei den Metallen nicht zu, da deren specifische Wärmen in beiden Zuständen sich nur wenig

[1]) Ann. de chim. et de phys., 3. Série, 21, 22, 27.

von einander unterscheiden, so dass die Grösse ($c' - c$) sehr klein, mithin t sehr gross ausfällt. Aber auch bei manchen Salzen gilt dieselbe nicht, wie aus Messungen hervorgeht, die A. v. Trentinaglia[1]) im Laboratorium des Verfassers am unterschwefligsauren Natron angestellt hat, dessen Schmelzwärme aus der specifischen Wärme nach Person's Formel zu 21,06 berechnet und zu 37,6 durch den Versuch bestimmt wurde.

Person fand für die Schmelzwärme einiger Metalle nachfolgende Werthe:

Metalle	Normaler Schmelzpunkt	Schmelzwärme
Zinn	237,7	14,252
Wismuth	266,8	12,640
Blei	326,2	5,369
Zink	415,3	28,13
Silber	—	21,07
Quecksilber	—	2,83

Die theoretischen Erörterungen, welche Person an diese Daten knüpft, müssen wir hier übergehen.

Besonders wichtig ist die Schmelzwärme des Eises. Sie wurde gemessen durch die Temperaturerniedrigung, welche das Wasser eines Calorimeters erfährt, wenn darin gewogene Mengen Eis von 0° geschmolzen werden. Auf diese Weise fanden:

Wilke	die Schmelzwärme		= 72
Lavoisier und Laplace	„	„	= 75
Gadolin	„	„	= 81,19
De la Provostage und Desains	„	„	= 79,25
Régnault	„	„	= 79,25
Person	„	„	= 79,20
Hess	„	„	= 80,34
Bunsen	„	„	= 80,25

Die Abweichungen rühren theils von Versuchsfehlern, theils von abweichenden Annahmen über die mittlere specifische Wärme des Wassers und die Definition der Wärmeeinheit her.

O. Pettersson[2]) hat unter besonderen Vorsichtsmaassregeln Wasser unter Null zum Erstarren gebracht und die frei werdende Erstarrungswärme, welche gleich der Schmelzwärme ist, bestimmt:

[1]) Sitzungsber. der Wien. Akad. 72.

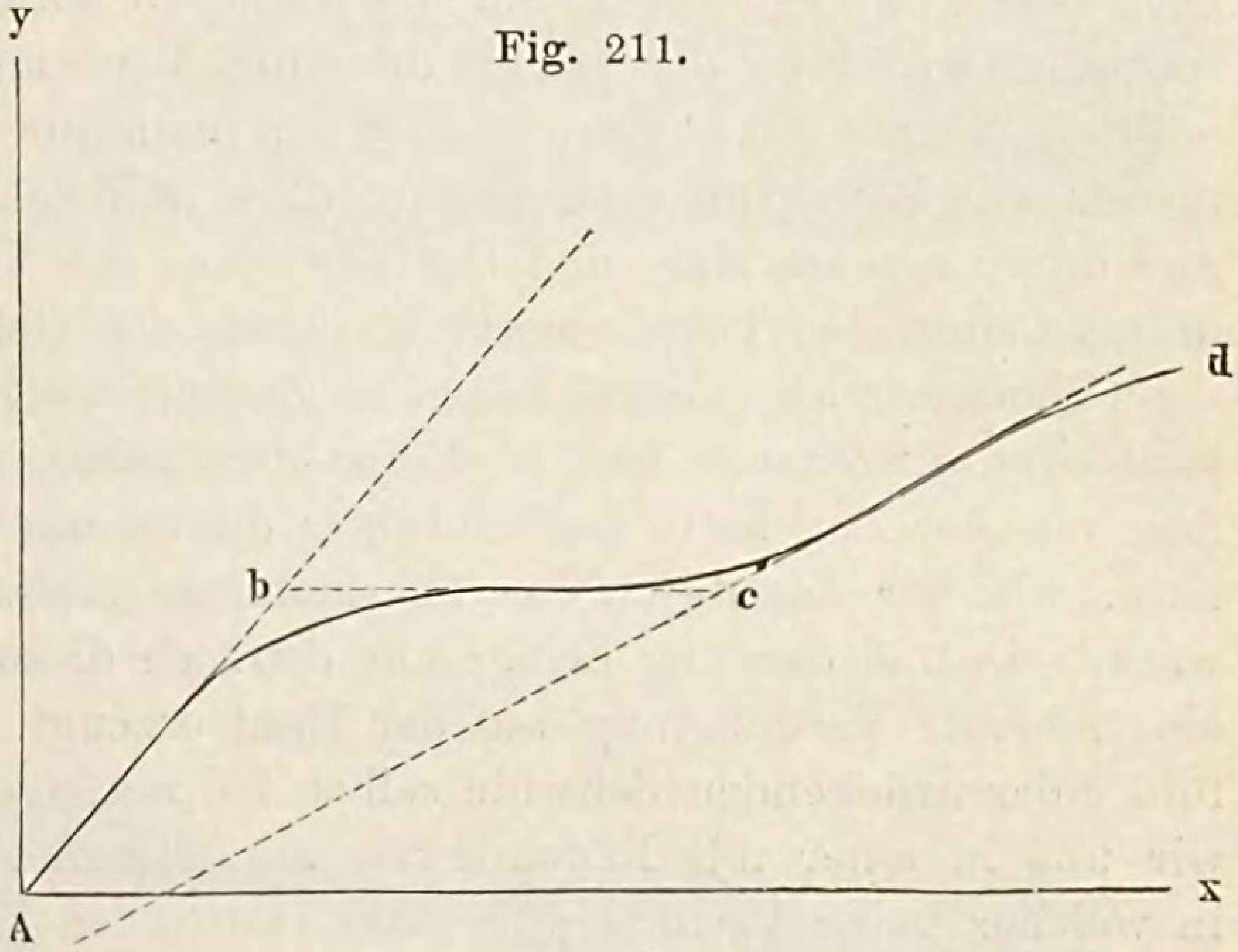
[2]) Wiedem. Beibl. 2, 399.

bei $-2{,}80^0$ bis $-1{,}11^0 = 77{,}71$
„ $-5{,}00^0$ „ $-4{,}30^0 = 76{,}60$
„ $-6{,}62^0$ „ $-5{,}21^0 = 75{,}99$

Wir haben bisher immer vorausgesetzt, dass der Schmelzprocess ein idealer sei und dass jede der beiden specifischen Wärmen constant sei.

Schwieriger, ja ganz unbestimmt wird die Frage nach der Grösse der Schmelzwärme, wenn der Schmelzprocess nach einer der anderen Weisen vor sich geht, welche wir im §. 36 dargestellt haben. Es stelle wieder Ad (Fig. 211) die Temperaturcurve eines solchen schmelzenden Körpers vor. Je nachdem man die Lage der Geraden Ab und cd wählt und je nach der Höhe, die man für den Schmelzpunkt annimmt, fällt die Schmelzwärme bc verschieden gross aus. Sie lässt sich überhaupt von der specifischen Wärme, d. i. von jener, die zur Erhöhung der Temperatur dient, nicht absondern. Dies ist besonders bei denjenigen Körpern der Fall, welche vor dem Schmelzen erweichen (Wachs, Fette etc.). Bei diesen Körpern kann man also nur die Gesammtwärme bestimmen, welche man braucht, um sie von einer bestimmten Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes auf eine bestimmte Temperatur oberhalb des letzteren zu bringen.

Fig. 211.



Wenn durch einen chemischen Process zwischen gemischten Körpern einer oder mehrere derselben aus dem festen Zustande in den flüssigen Zustand überzugehen genöthigt werden, so wird im Allgemeinen die Temperatur des Gemisches verändert. Ueberwiegt der Wärmeverbrauch zur Bestreitung der latenten Schmelzwärme die Wärmeerzeugung durch den chemischen Process, so tritt Abkühlung ein und wir haben den Fall einer Kältemischung.

Wir werden diese weiter unten besprechen.

Verdampfungswärme und Condensationswärme. So 91
wie zum Schmelzen der Körper, so ist auch zum Verdampfen Wärme erforderlich, welche bei der Condensation wieder frei wird. Für das Thermometer ist diese Wärme nicht merkbar, daher sie auch latente Dampfwärme genannt wird.

Dass bei der Dampfbildung Wärme gebunden wird, geht schon daraus hervor, dass die Temperatur einer Flüssigkeit während des Kochens unverändert bleibt. Die Temperatur des in einem offenen Gefässe siedenden Wassers bleibt 100^0, wie sehr wir auch das Feuer verstärken mögen; alle Wärme, welche man dem siedenden Wasser zuführt, dient nur dazu, das Wasser von 100^0 in Dampf von 100^0 zu verwandeln.

Das Binden der Wärme beim Verdampfen von Flüssigkeiten lässt sich leicht dem Gefühle merklich machen; man giesse nur einige Tropfen einer leicht verdampfenden Flüssigkeit, etwa Weingeist oder noch besser Schwefeläther, auf die Hand, so wird man ein Gefühl von Kälte haben, weil der Hand die zum Verdampfen der Flüssigkeit nöthige Wärme entzogen wird. Wenn man die Kugel eines Thermometers mit Baumwolle umwickelt, diese mit Schwefeläther betröpfelt und durch rasches Hin- und Herschwenken die Verdunstung beschleunigt, so sinkt das Thermometer bis unter den Gefrierpunkt.

Wenn wir an heissen Tagen in Zugluft treten, so fühlen wir alsbald eine erfrischende Kühle. Es ist dies keineswegs die Folge davon, dass uns der Zug kalte Luft zuführt; die an uns vorübergehende Luft mag, wie wir uns durch das Thermometer überzeugen können, sehr warm sein und der Zug bringt uns dennoch diese Abkühlung, weil er eine lebhafte Verdunstung auf der Haut erzeugt. Wir haben das Gefühl einer drückenden Schwüle selbst bei mässiger Temperatur, wenn wir uns in einer mit Feuchtigkeit gesättigten Atmosphäre befinden, in welcher keine Verdunstung mehr stattfinden kann.

Die Alcarazzas, deren man sich in Spanien bedient, um Wasser und geistige Getränke kühl zu erhalten, sind poröse Thongefässe, welche der Verdunstung eine grosse Oberfläche bieten. Die im Inneren befindliche Flüssigkeit sickert durch die Wände durch, sie verdampft rasch in einer etwas bewegten Luft, namentlich wenn man diese Gefässe unter den Bäumen, an welchen sie aufgehängt sind, hin- und herschwingen lässt; auf diese Weise wird das Gefäss sammt der darin enthaltenen Flüssigkeit auf einer Temperatur erhalten, welche bedeutend tiefer ist, als die der umgebenden Luft.

Man kann den Versuch mit porösen Thonzellen machen, wie sie zu der Bunsen'schen Zinkkohlenkette gebraucht werden.

Umgekehrt ist der Vorgang, wenn es sich darum handelt, durch Abkühlung Dämpfen ihre Dampfwärme zu entziehen, um sie zu condensiren. Auf der Combination der Verdampfung und der Condensation beruht die Destillation.

Bei der Destillation werden die in irgend einem Gefässe durch Erwärmung gebildeten Dämpfe an einen Ort geleitet, welcher durch kaltes Wasser beständig abgekühlt wird, wodurch dann die Dämpfe wieder condensirt, d. h. in tropfbare Flüssigkeit verwandelt werden.

Eine der einfachsten Vorrichtungen zur Destillation ist die in

Fig. 212 abgebildete. Die durch irgend welche fremde, weniger flüchtige Substanzen verunreinigte Flüssigkeit, welche durch Destillation gereinigt werden soll, wird in der Retorte *a* erwärmt, deren Hals in der Vorlage *b* steckt. Diese Vorlage wird dadurch kühl gehalten, dass sie in einer Schale mit kaltem Wasser liegt. Der besseren Abkühlung wegen wird auch Löschpapier oder ein Leinwandlappen auf die Vorlage gelegt und auf diesen fortwährend kaltes Wasser getröpfelt. Die in der Retorte *a* gebildeten Dämpfe werden theils schon in dem Halse der Retorte, theils in der Vorlage selbst verdichtet und sammeln sich in der letzteren.

Fig. 212.

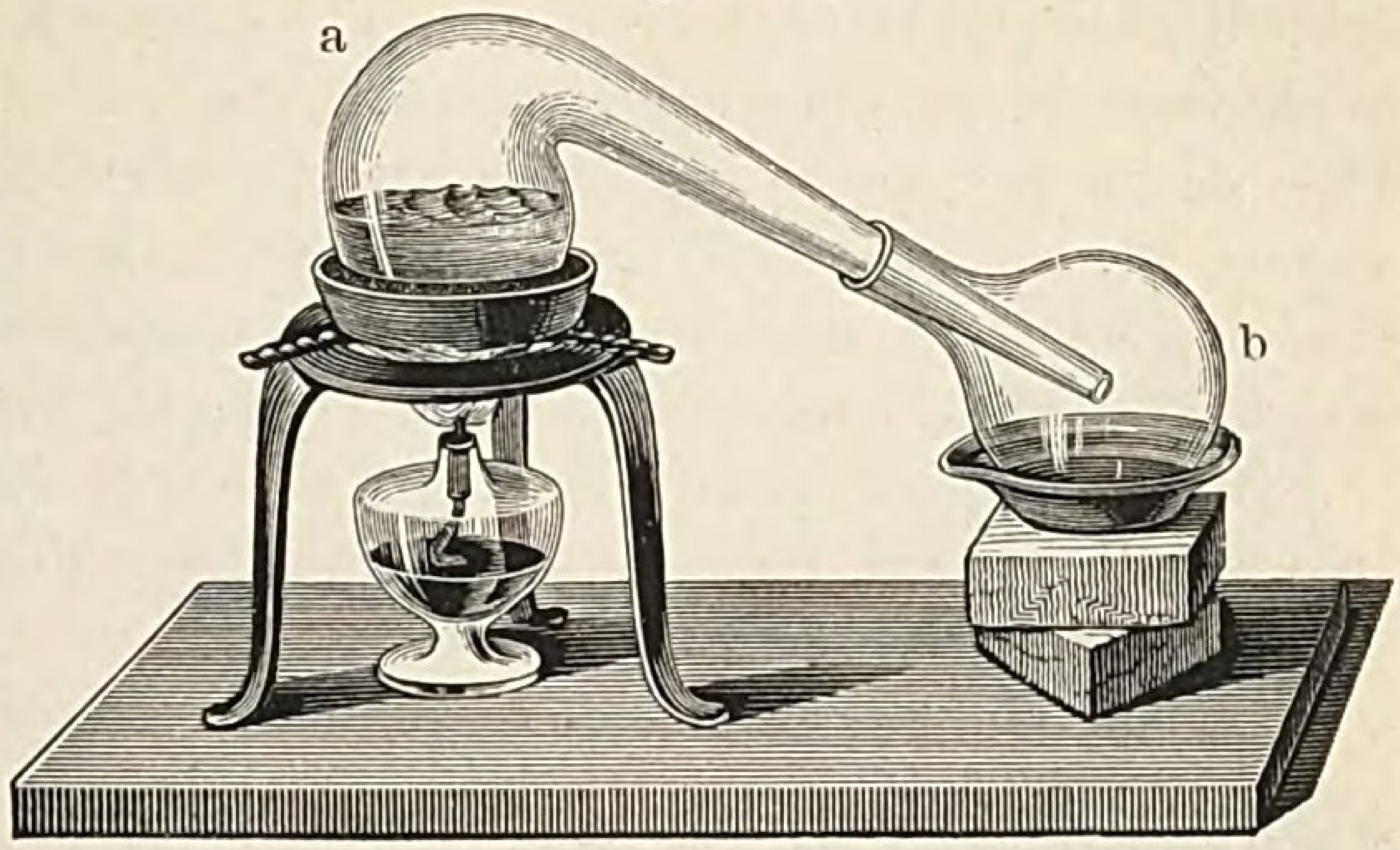
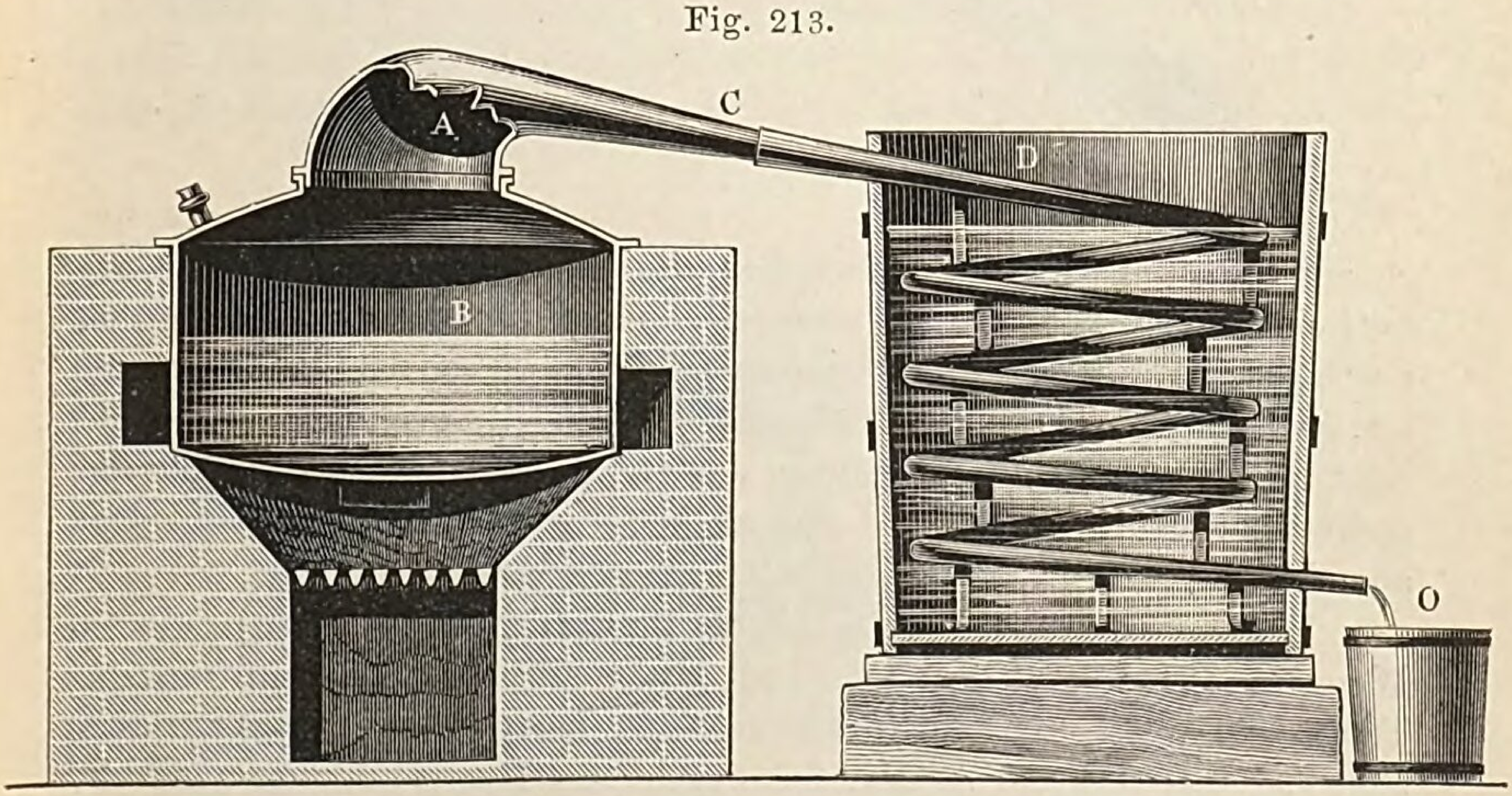


Fig. 213 stellt einen Apparat dar, wie er zu Destillationen in grösserem Maassstabe gebraucht wird. Das Gemisch, aus welchem

Fig. 213.

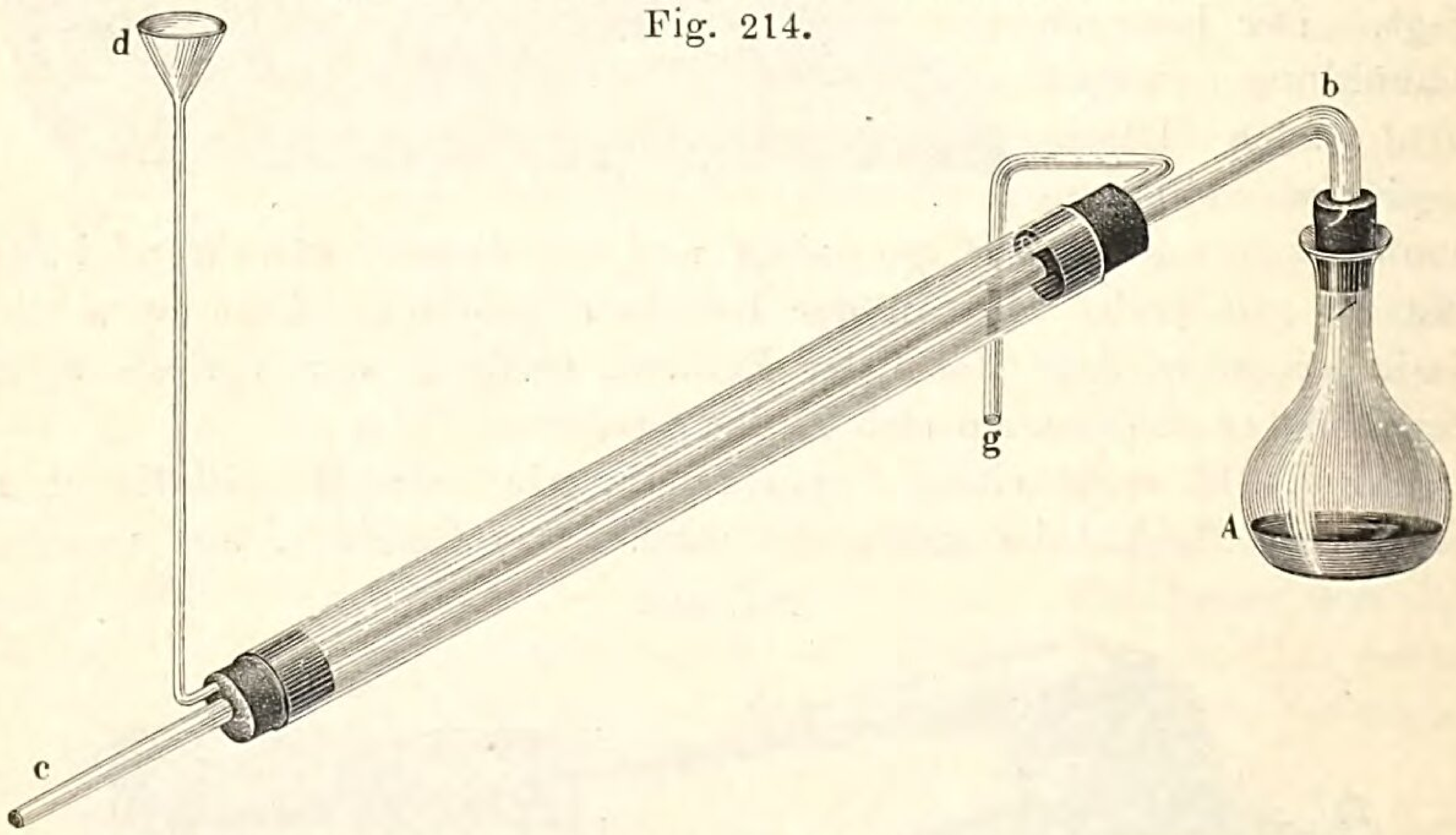


eine Flüssigkeit durch Destillation gewonnen werden soll, befindet sich in der meist aus verzinntem Kupferblech verfertigten Blase *B*. Auf dieser sitzt der Helm *A*, welcher mit einem in das Kühlrohr *D* mündenden Rohre *C* versehen ist. Das schraubenförmig gewundene Kühlrohr befindet sich in einem mit kaltem Wasser gefüllten Bottich. Die durch Condensation der Dämpfe im Kühlrohre gebildete Flüssigkeit fliesst bei *O* aus demselben in ein untergestelltes Gefäss ab.

Bei der Condensation der Dämpfe wird ihre bis dahin gebunden gewesene latente Wärme wieder frei, diese frei gewordene Wärme geht in das Kühlwasser über, und so kommt es denn, dass dasselbe sehr schnell erwärmt wird, wovon man sich an dem Kühlfasse jedes Destillirapparates leicht überzeugen kann. Weil aber die Condensation der Dämpfe im Kühlrohre um so vollständiger erfolgt, je kälter das Kühlwasser ist, so muss dafür gesorgt werden, dass in dem Kühlfasse durch ein eigenes Rohr unten stets kaltes Wasser einströmt, während in gleichem Maasse oben das bereits erwärmte Wasser abfliesst.

Fig. 214 stellt eine für Destillationen in chemischen Laboratorien sehr zweckmässige Form eines kleinen Destillirapparates dar. Die in

Fig. 214.



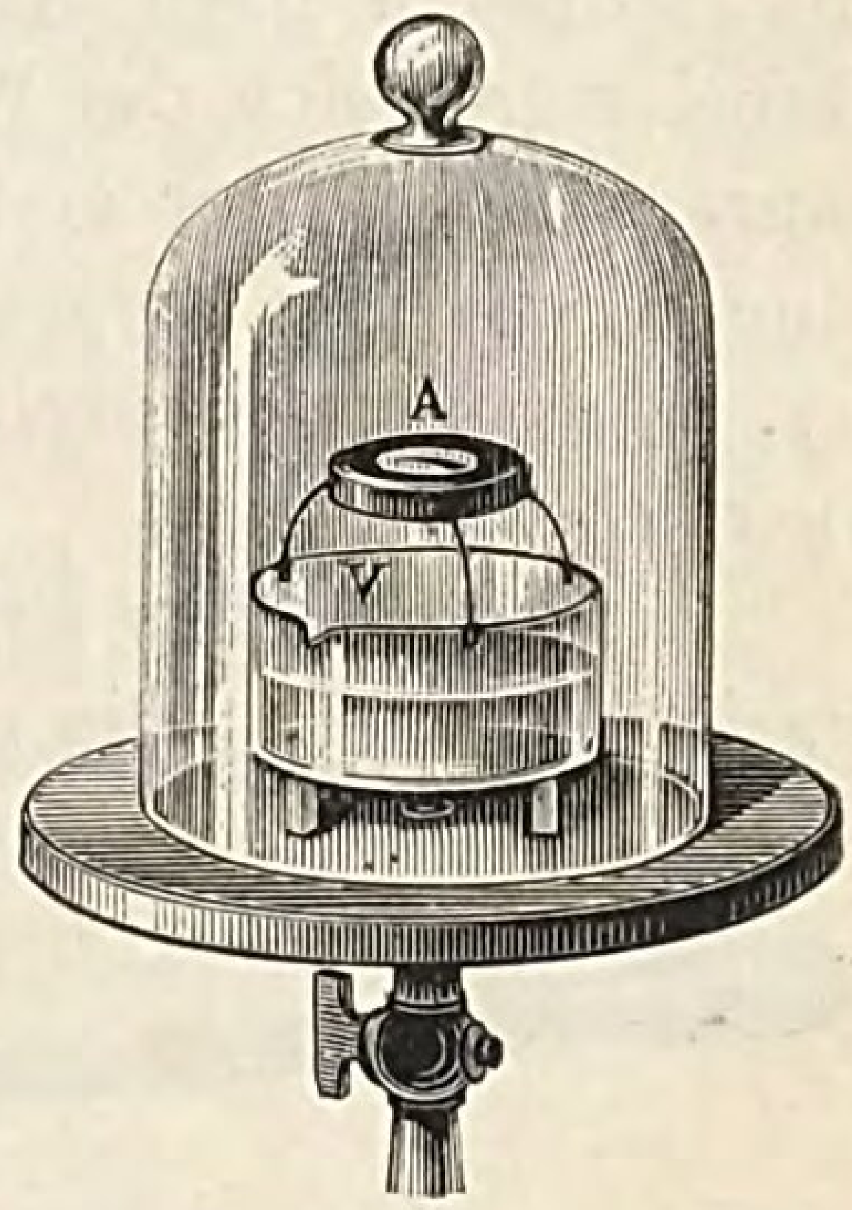
A entwickelten Dämpfe entweichen durch das Glasrohr *bc*, dessen mittlerer Theil von einem weiteren, oben und unten durch Korke geschlossenen Glasrohre (sogenannten Liebig'schen Kühler) umgeben ist, welches die Stelle des Kühlgefässes vertritt. In dieses Kühlrohr lässt man das kalte Wasser durch das Rohr *d* eintreten, wogegen das mehr oder weniger erwärmte Wasser bei *g* wieder aus dem Kühlrohre austritt.

Erzeugung von Kälte durch Verdampfung, Eisapparate. Wenn eine Flüssigkeit an freier Luft kocht, so behält sie eine constante Temperatur, weil sie von dem Feuer oder einer anderen Wärmequelle stets so viel Wärme erhält, als durch die Dampfbildung absorbirt wird. Wenn das Kochen aber unter dem Recipienten der Luftpumpe vor sich geht, so sinkt die Temperatur fortwährend, weil alsdann der Dampf die zu seiner Bildung nöthige latente Wärme aus der Flüssigkeit selbst und aus den umgebenden Körpern nehmen muss. Durch die bei rascher Verdampfung stattfindende Wärmebindung erklären sich folgende Versuche.

Man setze unter den Recipienten der Luftpumpe ein breites Glasgefäss *V*, Fig. 215, welches mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist.

Einige Centimeter darüber ist, von einem aus dünnen Drähten gebildeten Dreifuss getragen, ein flaches Schälchen von Korkholz angebracht, welches innen mit Russ bedeckt ist und welches einige Tropfen Wasser enthält. Hat man so weit als möglich evacuirt, so wird durch Drehen des entsprechenden Hahnes die Verbindung zwischen dem Recipienten und den Stiefeln der Luftpumpe abgestellt; man findet dann nach 10 bis 15 Minuten das Wasser gefroren. Dieser merkwürdige Versuch rührt von Leslie her. Die Schwefelsäure absorbirt den Wasserdampf, sobald er sich bildet, und unterhält dadurch eine rasche Verdunstung des Wassers. Alle Körper, welche den Wasserdampf stark absorbiren, bringen dieselbe Wirkung hervor.

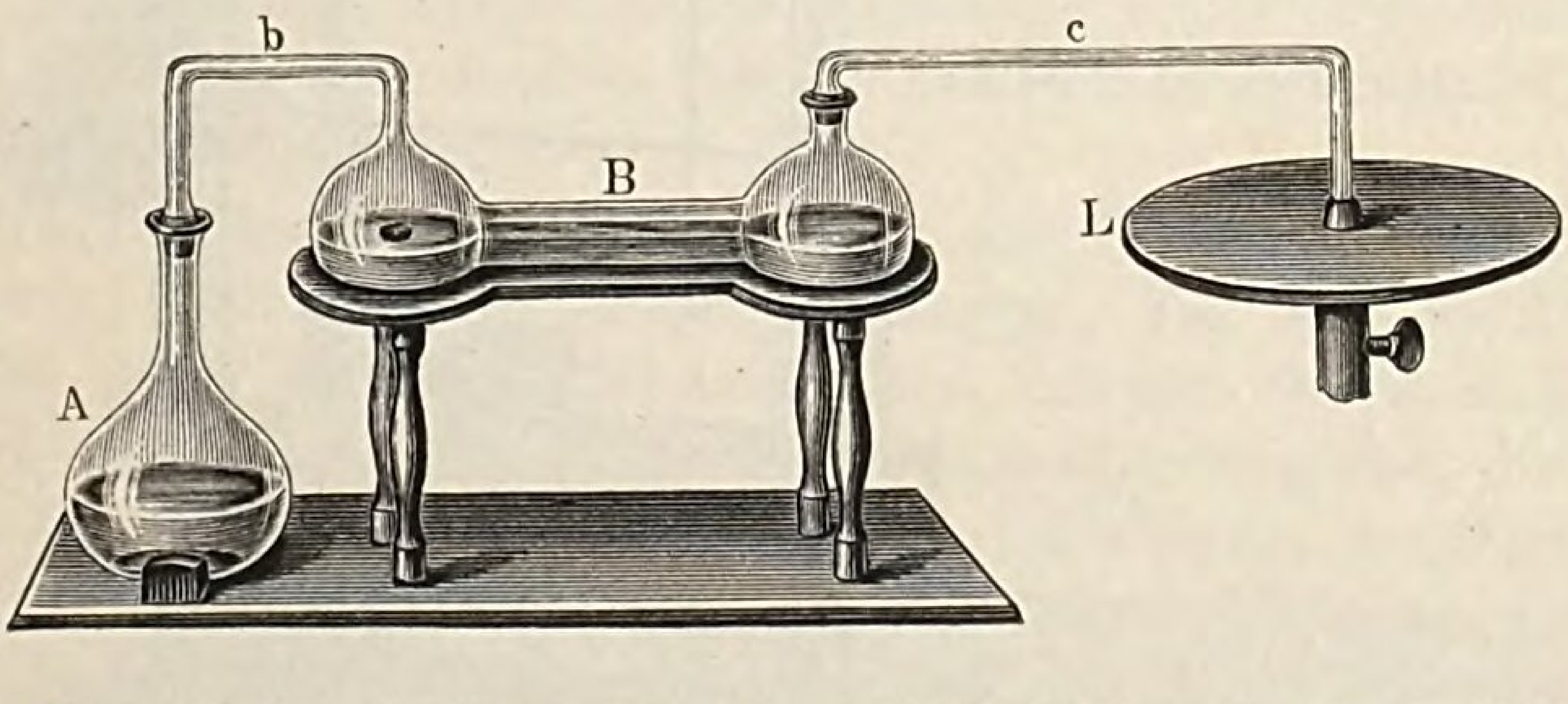
Fig. 215.



Der beschriebene Versuch misslingt leicht, wenn die Pumpe nicht sehr gut wirkt. Leichter und in grösseren Dimensionen gelingt das Experiment mittelst einer von Präparator Berberich im physikalischen Institute der Universität München construirten Vorrichtung, welche in Fig. 216 abgebildet ist.

Das Wasser, welches zum Gefrieren gebracht werden soll, befindet sich in einer weitbauchigen, 15 cm im Durchmesser haltenden Glasflasche (*A*, Fig. 216), deren Boden es 2 bis 3 cm hoch bedeckt.

Fig. 216.

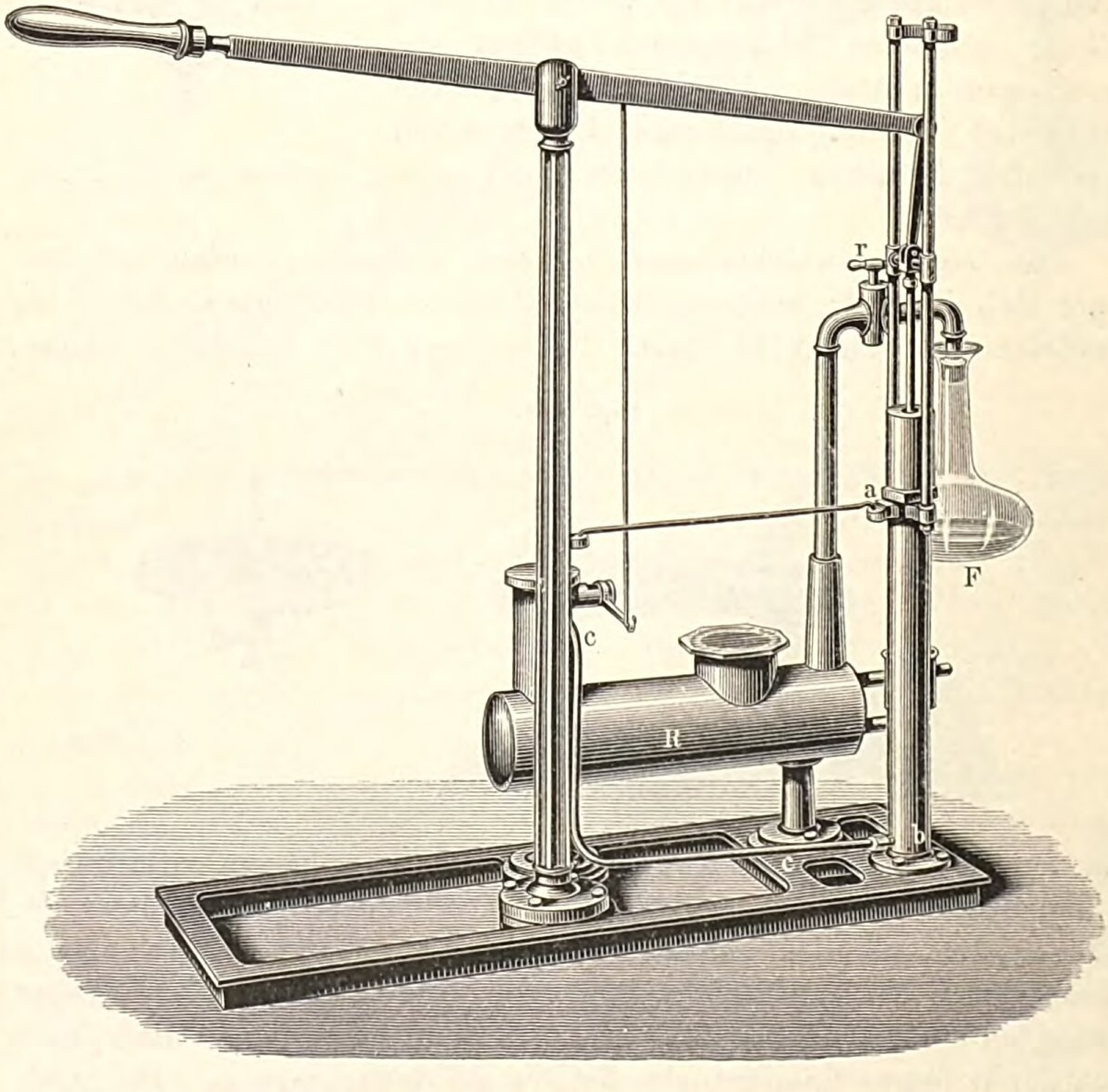


Von der Flasche führt ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr *b* in die erste Kugel des ebenfalls gläsernen Schwefelsäuregefässes *B*; dieses besteht nämlich aus zwei Kugeln von je 10 cm Durchmesser, welche durch ein 4 cm weites Rohr von 15 cm Länge mit einander verbunden sind. Von der zweiten Kugel endlich führt eine Glasröhre *c* nach der Oeffnung inmitten des Tellers der Luftpumpe *L*. Die Glasröhren *b* und *c*, deren erstere an den Schwefelsäurebehälter angeschmolzen ist, sind in die Mündungen der Flasche und der zweiten Kugel luftdicht eingeschliffen; die Verbindung der Röhre *c* mit der Luftpumpe wird durch Siegelwachs luftdicht verklebt. Das Schwefel-

säuregefäss wird von einem passenden Holzgestell getragen; unter die Wasserflasche wird, um ihr besseren Halt zu geben, ein oben cylindrisch abgerundetes Holzklötzchen geschoben. Das Gefäss *B* wird bis zur halben Höhe mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Setzt man die Pumpe in Thätigkeit, so entwickelt sich zuerst die im Wasser absorbirte Luft, dann kommt das Wasser zum Sieden, und bald darauf, vier bis fünf Minuten nach Anfang des Versuches, beginnt es zu gefrieren. Dabei stürzt sich der Wasserdampf mit solcher Gewalt auf die Schwefelsäure, dass in der ersten Kugel auf der Oberfläche der Schwefelsäure eine Vertiefung entsteht. Eine Füllung des Schwefelsäurebehälters ist, wenn man denselben verstöpselt aufbewahrt, für fünf Versuche ausreichend.

Auf demselben Principe beruht die Eismaschine von E. Carré in Paris, Fig. 217. Die zu dem Apparate gehörige Luftpumpe *ab* haben

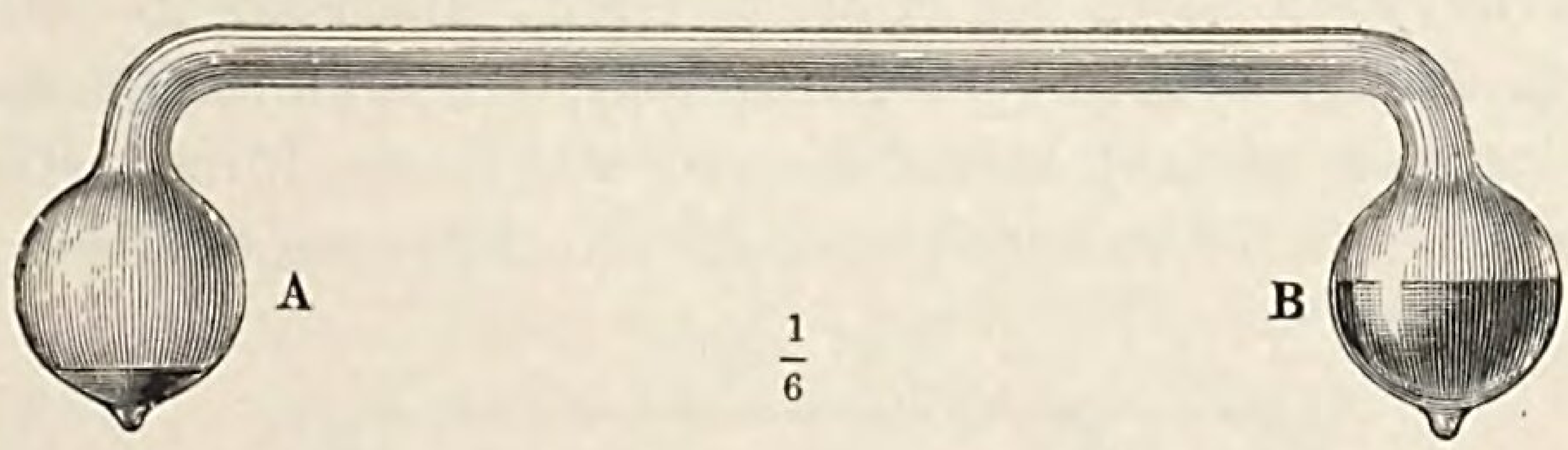
Fig. 217.



wir bereits im ersten Bande, S. 525 erwähnt. Dieselbe communicirt mittelst des Rohres *cc* mit dem grossen cylindrischen Reservoir *R* aus antimonhaltigem Blei, welches die concentrirte Schwefelsäure enthält. Die letztere wird durch die mittlere Tubulatur des Cylinders eingebracht

und letztere dann mittelst einer starken Glasplatte mit dazwischen gelegtem weichen Wachse luftdicht verschlossen. Man schliesst dann den Hahn *r* und macht einige Pumpenzüge. Darauf setzt man den Hals einer dem Apparate beigegebenen, zu einem Drittel mit Wasser gefüllten Flasche an die Mündung des Rohres; dieselbe wird dann beim Oeffnen des Hahnes durch den Luftdruck festgehalten. Hierauf wird weiter gepumpt. Dabei wird die Schwefelsäure durch einen Rührer, der vom Pumpenhebel aus mit in Bewegung gesetzt wird, umgerührt, was die Absorption der Wasserdämpfe sehr befördert. Alsbald kommt das Wasser zum Sieden und bald darauf beginnt es zu gefrieren. Von da an braucht man nur von 10 zu 10 Minuten einige Pumpenzüge zu machen. Bei den kleineren von Carré gelieferten Apparaten werden $2^1/_2$ kg Schwefelsäure angewendet, welche ausreichen, um 12- bis 15 mal nach einander je 400 g Wasser in zwei bis drei Minuten auf 0^0 abzukühlen und in 40 bis 50 Minuten in Eis zu verwandeln. Bevor man eine Flasche abnimmt, schliesst man den Hahn

Fig. 218.



und öffnet ihn sehr langsam nach dem Ansetzen einer folgenden Flasche. Will man den Eisblock herausnehmen, so bedient man sich einer Flasche, deren Halstheil von dem unteren Theile abzunehmen und mittelst Wachs auf demselben festzukitten ist.

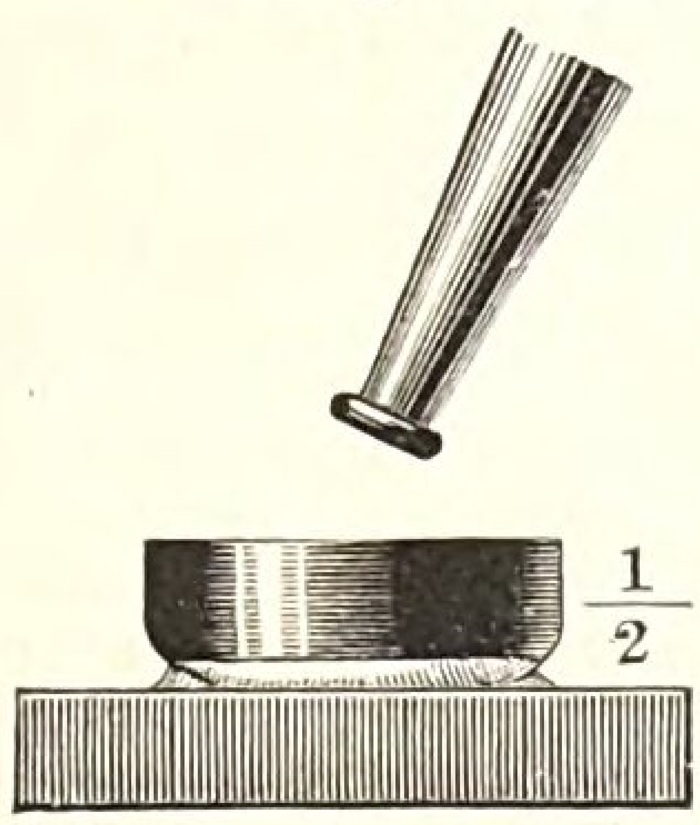
In Wollaston's Kryophor gefriert das Wasser ebenfalls durch seine eigene Verdampfung. Zwei Glaskugeln, Fig. 218, sind durch eine etwas weite Röhre verbunden. Das Innere dieses Apparates, welcher so viel Wasser enthält, dass mit demselben ungefähr die Hälfte der einen Kugel gefüllt werden kann, muss vollkommen luftleer sein, was dadurch erreicht worden ist, dass die letzte Oeffnung vor dem Löthrohre erst zugeschmolzen wurde, als durch Auskochen alle Luft ausgetrieben war. Wenn man nun alles Wasser in der einen Kugel *B* zusammenlaufen lässt und dann die andere Kugel *A* in eine Kältemischung taucht, so wird durch die in *A* fortwährend erfolgende Verdichtung der Wasserdämpfe in der anderen Kugel eine so rasche Verdunstung hervorgerufen, dass das Wasser in *B* gefriert.

Auch durch die rasche Verdunstung von Schwefeläther kann man Wasser leicht zum Gefrieren bringen. Man umwickelt zu diesem Zwecke eine mit Wasser gefüllte, etwa 2 mm weite Glasröhre mit Baumwolle, die man mit Schwefeläther tränkt. Die so vorgerichtete Röhre bringt man in einem beliebigen Glasgefässe unter die Glocke

der Luftpumpe. Beim Evacuiren verdunstet der Aether so rasch, dass das Wasser gefriert.

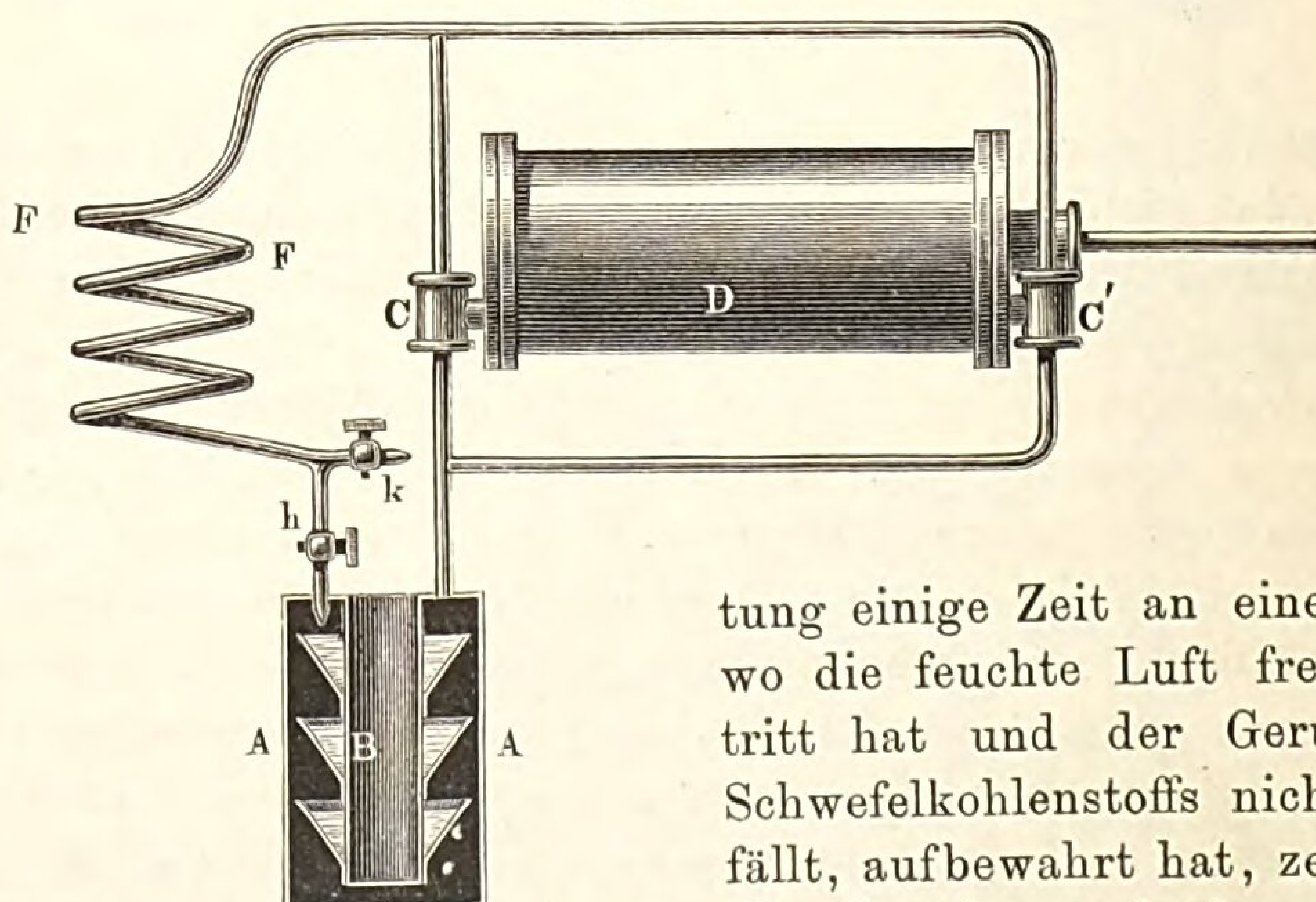
Das Gefrieren des Wassers durch rasch verdampfenden Aether oder Schwefelkohlenstoff lässt sich auch ohne Luftpumpe durch das folgende, von Böttger angegebene Verfahren erreichen. Man bringe auf ein Brettchen von Tannenholz einige Tropfen Wasser, setze darauf ein sehr dünnwandiges Schälchen von Kupferblech, wie Fig. 219 zeigt, giesse einige Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff hinein und bringe diesen dadurch rasch zum Verdampfen, dass man mit Hülfe eines gewöhnlichen Blasebalges darauf bläst. Nachdem dies eine Zeit lang fortgesetzt worden ist, gefriert das Wasser unter dem Schälchen, so dass dasselbe mit dem Brette fest zusammenhängt.

Fig. 219.



Ein anderes hierher gehöriges Vorlesungsexperiment ist folgendes. Man wickelt aus einem Streifen grauen Fliesspapiers, das man so eingeschnitten hat, wie etwa die Papierstreifen, die man um eine Kerze wickelt, um sie im Leuchter zu befestigen, ein kleines Bäumchen mit vielen Papierzweigen und steckt dieses, wie einen Blumenstrauss, in ein Fläschchen mit Schwefelkohlenstoff. Nachdem man diese Vorrichtung einige Zeit an einem Orte, wo die feuchte Luft freien Zutritt hat und der Geruch des Schwefelkohlenstoffs nicht lästig fällt, aufbewahrt hat, zeigt sich dieselbe über und über mit Eisblumen bedeckt und gewährt einen Anblick, wie ein mit Reif überzogenes Tannenbäumchen. Der verdampfende Schwefelkohlenstoff hat durch die Abkühlung den Wasserdampf der Luft in Reif verwandelt.

Fig. 220.



Carré hat zuerst in Frankreich und Harrison hat in England Eisapparate construirt, bei welchen Aether als verdampfende Flüssigkeit in Anwendung kam [1]). Die schematische Fig. 220 mag dazu dienen,

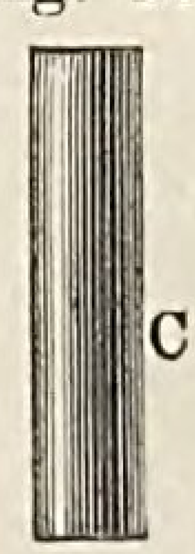
[1]) Dingl. polyt. Journ. 158, 168.

das Wesentliche dieser Apparate verständlich zu machen. *A* ist ein luftdicht verschlossener cylindrischer Raum (der Congelator), in welchem sich Aether befindet und von welchem aus Röhren zu der doppelt wirkenden Luftpumpe *D* führen. Während der Kolben in der Luftpumpe nach der rechten Seite geht, ist das untere Ventil im Ventilkästchen *C* geöffnet und es werden Aetherdämpfe, aus *A* durch *C* in den Luftpumpenstiefel eingesaugt, während die auf der rechten Seite des Kolbens im Stiefel befindlichen Aetherdämpfe, in das Ventilkästchen *C'* getrieben, das untere Ventil zudrücken, aber durch das obere hindurch nach dem Condensationsapparate *F* getrieben werden. Beim Rückgange des Kolbens werden dann umgekehrt die Aetherdämpfe aus *A* und *C'* in den Stiefel eingesaugt und durch *C* nach dem Condensationsapparate getrieben.

Die Röhren des Condensationsapparates sind stets von kaltem Wasser umgeben, die in dieselben hineingetriebenen Aetherdämpfe werden also hier wieder zu flüssigem Aether verdichtet, welcher dem Congelator *A* wieder zugeführt wird. Die einmal in dem Apparate befindliche Aethermasse circulirt also in demselben, ohne aus demselben auszutreten, der Verlust an Aether ist deshalb auch nur gering. Damit die Verdampfung des Aethers möglichst rasch vor sich gehe, muss der Apparat luftleer sein. Um dies zu bewirken, wird zu Anfang der Operation der Hahn *h* (oder ein ihm entsprechendes Ventil) geschlossen und *k* geöffnet, um hier die Luft austreten zu lassen. Wenn hinlänglich evacuirt ist, wird *k* geschlossen und *h* geöffnet.

Die in Fig. 220 dargestellte Einrichtung des Congelators ist die der Carré'schen Eisapparate. Er enthält eine Anzahl cylindrischer Zellen *B*, welche oben offen fast bis zum Boden des Congelators hinabreichen. In unserer Figur ist ein Congelator gezeichnet, welcher nur eine Zelle enthält, während sich im Congelator des Carré'schen Apparates 36 solcher Zellen befinden. Jede der Zellen *B* ist von einer Reihe conischer Gefässe umgeben, welche, wie unsere Figur zeigt, mit Aether gefüllt sind. Von dem Condensator kommend, fliesst der Aether zunächst in das oberste dieser Gefässe und, wenn dieses gefüllt ist, über den Rand desselben in das zweite etc. Durch diese Vorrichtung wird die Oberfläche des Aethers möglichst vergrössert.

Fig. 221.



In die Höhlung von *B* wird nun ein cylindrisches Gefäss *C*, Fig. 221, eingesetzt, welches das zum Gefrieren bestimmte Wasser enthält. Vor dem Einsetzen von *C* wird etwas Weingeist in *B* eingegossen, damit der kleine Zwischenraum zwischen *B* und *C* vollständig ausgefüllt ist.

Bei den englischen Eismaschinen ist der kupferne Verdampfungscylinder, welcher bis zu $^2/_3$ mit Aether gefüllt ist, in einem Abstande von 3 dcm mit einem hölzernen, wasserdicht schliessenden Mantel umgeben und der Zwischenraum zwischen Cylinder und Mantel mit einer

gesättigten Lösung von Kochsalz gefüllt. Die erkaltete Kochsalzlösung fliesst nun im gleichförmigen Strome durch einen hölzernen Canal ab, in welchem flache Blechkasten aufgestellt sind, welche das zum Gefrieren bestimmte Wasser enthalten. Die an dem Blechkasten vorbeigeströmte Salzlösung wird durch eine Pumpe in den Umhüllungsraum des Verdampfungscylinders zurückgebracht.

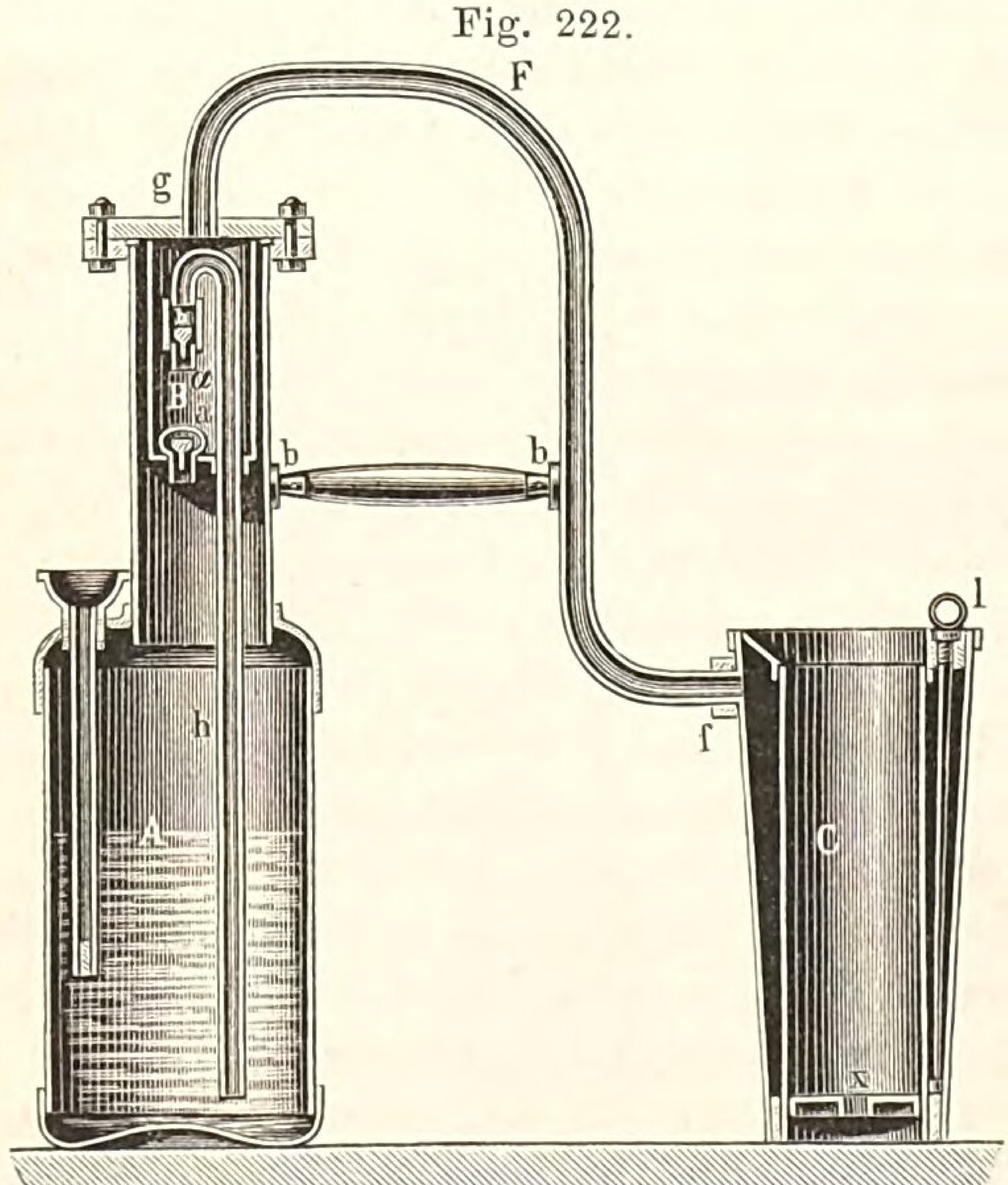
Der Carré'sche Eisapparat enthält 15 kg Aether. Eine Dampfmaschine, welche mit $2^1/_2$ Pferdekräften arbeitet, setzt die Luftpumpe in Bewegung und schafft das Condensationswasser (1833 kg in der Stunde) herbei; die Eisproduction beträgt über 60 kg in der Stunde.

Die grösseren englischen Maschinen werden durch eine Dampfmaschine von 24 Pferdekräften in Bewegung gesetzt und liefern über 1000 kg in der Stunde.

Statt des Aethers wird neuestens auch schweflige Säure angewendet.

Carré hat noch eine zweite Art von Eisapparaten construirt, bei welchen die Temperaturerniedrigung durch rasches Verdampfen von condensirtem Ammoniakgas bewerkstelligt wird[1]). Fig. 222 giebt eine Durchschnittszeichnung desselben, Fig. 223 und 224 eine Darstellung des Gebrauches in den beiden Phasen des Experimentes. *A* ist ein aus starkem verzinnten Kupfer verfertigter, luftdicht schliessender hohler Cylinder, welcher zu $^3/_4$ mit einer concentrirten Lösung von Ammoniak in Wasser (Salmiakgeist) gefüllt ist. Auf *A* ist ein engerer Cylinder *B* luftdicht aufgesetzt, aus welchem ein Rohr *F* in den Zwischenraum des doppelwandigen hohlen Cylinders *C* (des Refrigerators) führt, dessen Inhalt viermal kleiner ist, als der von *A* und welcher gleichfalls luftdicht verschlossen ist. Der ganze Apparat muss luftleer sein. Wenn nun *A* (Fig. 224) mit Feuer oder heissem Oelbade umgeben auf etwa 130° erhitzt wird, so tritt das ausgetriebene Ammo-

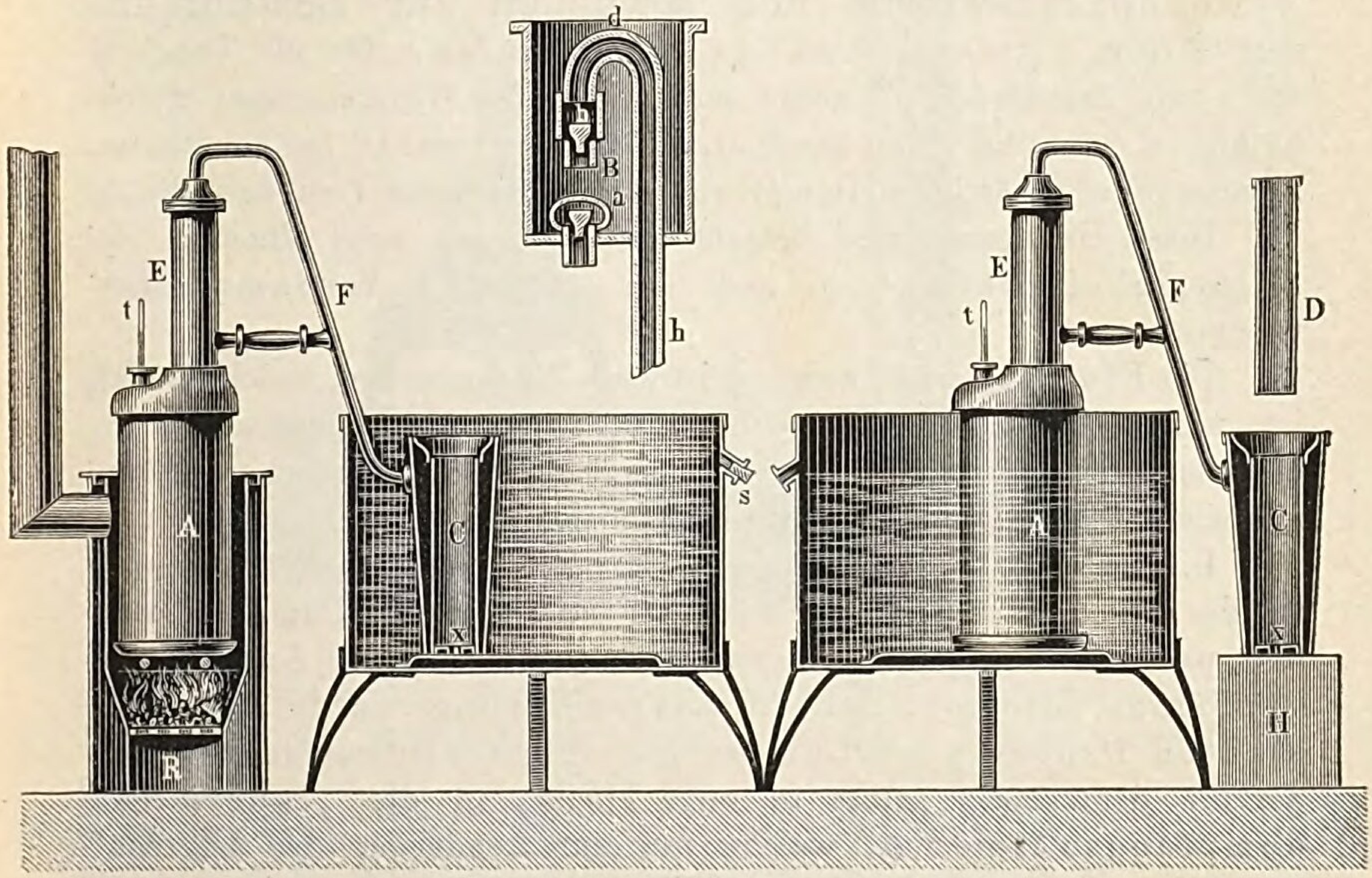
Fig. 222.



1) Dingl. polyt. Journ. 109 und 163.

niakgas durch das Ventil *a* aus und gelangt durch das Rohr *F* in den Condensationsraum des Refrigerators *C*, welcher während dieser Zeit in kaltes Wasser gestellt wird; das Ventil *b* bleibt während dieser Zeit geschlossen. Während der zweiten Hälfte des Processes wird der Kessel kühl gestellt und der Refrigerator in schlechte Wärmeleiter gehüllt. Das wieder verdampfende Ammoniak kehrt nun durch das obere Ventil *b* und die Röhre *h* in das Wasser des Kessels *A* zurück, wo es sehr heftig absorbirt wird. In den Innenraum des Refrigerators wird

Fig. 223 und 224.



eine Quantität Alkohol gegossen und das mit Wasser gefüllte Blechgefäss *D* hineingestellt. Sobald das Wasser in *A* erkaltet, absorbirt es das Ammoniakgas mit Heftigkeit, und in Folge davon findet eine rasche Verdampfung der Ammoniakflüssigkeit in *C* statt, welche von einer so bedeutenden Wärmebindung begleitet ist, dass sich im Gefässe *D* ein Eiscylinder bildet, der durch Eintauchen in warmes Wasser losgelöst werden kann. Die Oeffnung *x* dient zum Ablassen des Alkohols und wird mittelst Kork verschlossen. *l* in Fig. 222 ist der Knopf einer Verschlussschraube, welche in der Regel nicht mehr geöffnet zu werden braucht, wenn einmal die Luft des Apparates ausgetrieben ist, da dessen Füllung immer dieselbe bleibt.

Man kann diesen Eisapparat auch zur Gewinnung von süssem Wasser aus dem Meerwasser benutzen, indem nur das süsse Wasser gefriert und alles Kochsalz in dem nicht gefrierenden Wasser gelöst bleibt.

Die oben beschriebenen Ammoniak-Eisapparate werden als intermittirende bezeichnet. Eismaschinen, welche auf der Verdampfung eines Gemisches von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd beruhen, sind von Pictet construirt worden.

Die auf die Ausdehnung der Luft gegründeten Eismaschinen, welche, wie es scheint, die besten von allen sind, beruhen auf demselben Principe, wie der §. 63 beschriebene Linde'sche Apparat.

92 **Gesammtwärme des Dampfes, innere und äussere Verdampfungswärme und Methoden zur Bestimmung derselben.** „Gesammtwärme des Dampfes λ für die Temperatur t und den Druck p" nennt man die ganze Wärmemenge, welche nöthig ist, um 1 kg einer tropfbaren Flüssigkeit von 0^0 bei constantem Drucke p in gesättigten Dampf von der Temperatur t zu verwandeln.

Diese Gesammtwärme besteht zunächst aus zwei Theilen: der „Flüssigkeitswärme" q und der „totalen Verdampfungswärme" r.

Die Flüssigkeitswärme q ist jene Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Flüssigkeit von 0^0 bis zur Verdampfungstemperatur t^0 zu erwärmen. Sie berechnet sich aus der mittleren specifischen Wärme zwischen 0^0 und t^0 durch Multiplication mit t.

Die „totale Verdampfungswärme" r ist jene Wärmemenge, welche die auf t^0 erwärmte Flüssigkeit in gesättigten Dampf verwandelt und dabei ausserdem zugleich jene äussere Arbeit hervorbringt, die mit der Volumvermehrung unter dem constanten Drucke p verbunden ist. Diese Verdampfungswärme r zerfällt demgemäss selbst in zwei Theile, in die „innere Verdampfungswärme" ϱ, welche nur zur Aenderung des Aggregatzustandes dient und als „latente" Wärme im Dampfe aufgespeichert bleibt, einerseits und in die „äussere Verdampfungswärme" ψ, welche zur Hervorbringung der äusseren Arbeit verbraucht wird, also überhaupt nicht mehr im Dampfe vorhanden ist.

Endlich bezeichnet man mit „Dampfwärme" i die Summe von Flüssigkeitswärme und innerer Verdampfungswärme $q + r$, also jenen Antheil Wärme, der im Dampfe aufgespeichert bleibt.

Das folgende Schema mag den Zusammenhang der so definirten Grössen darstellen:

Gesammtwärme λ

Flüssigkeitswärme q — totale Verdampfungswärme r

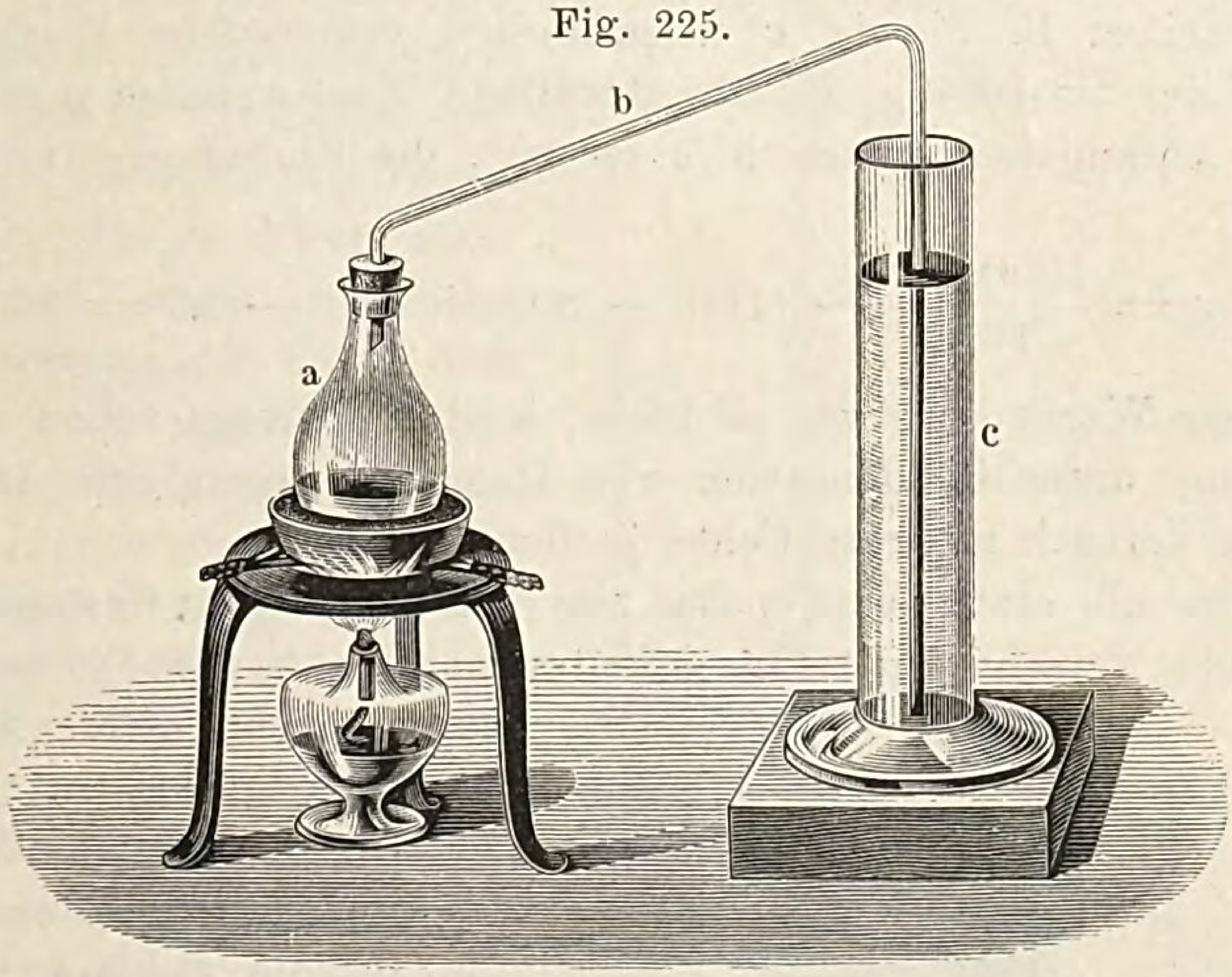
innere Verdampfungswärme ϱ — äussere Verdampfungswärme ψ (in Arbeit verwandelt)

Dampfwärme i

Ein einfacher, wenn auch nicht genauer Vorleseversuch zur Bestimmung der Verdampfungswärme ist folgender:

In Fig. 225 stelle *a* einen Glaskolben vor, in welchem Wasser kochend erhalten wird; wenn nun die sich bildenden Dämpfe durch ein Glasrohr *b* in ein cylindrisches Gefäss *c* geleitet werden, welches mit kaltem Wasser gefüllt ist, so werden die Dämpfe hier verdichtet; die Wärme also, welche bei der Bildung der Dämpfe in *a* gebunden wurde,

Fig. 225.



muss in *c* wieder frei werden, wodurch das kalte Wasser in *c* allmälig erwärmt wird. Aus der hier hervorgebrachten Temperaturerhöhung kann man aber auf die Grösse der latenten Wärme der Dämpfe bei 100^0 schliessen.

Es sei die Wassermenge in *c* vor dem Versuche $= P$,
" " " " " " nach " " $= P + p$,
also p die Menge übergeführten Dampfes.

Es sei ferner die Temperatur in *c* vor dem Versuche $= t$,
" " " " " " " nach " " $= t'$,
also $t' - t$ der Temperaturanstieg des Wassers in *c*.

Es ist dann die von der ganzen Dampfmenge übergeführte Dampfwärme $= pr$.

Ausserdem giebt das daraus entstandene Wasser von 100^0 noch ab eine Wärmemenge $= p\,(100 - t')$, da es ja am Ende des Versuches nur mehr die Temperatur t' besitzt.

Die gesammte übergeführte Wärmemenge beträgt demnach:

$$pr + p\,(100 - t').$$

Von dem ursprünglich in *c* vorhandenen Wasser wurde aber, da es von t bis t' erwärmt wurde, aufgenommen die Wärmemenge:

$$P\,(t' - t).$$

Diese aufgenommene Wärmemenge muss gleich sein der übergeführten, vorausgesetzt, dass unterwegs keine Wärme verloren ging, also:

$$pr + p\,(100 - t') = P\,(t' - t),$$

woraus

$$r = \frac{P}{p}\,(t' - t) - (100 - t').$$

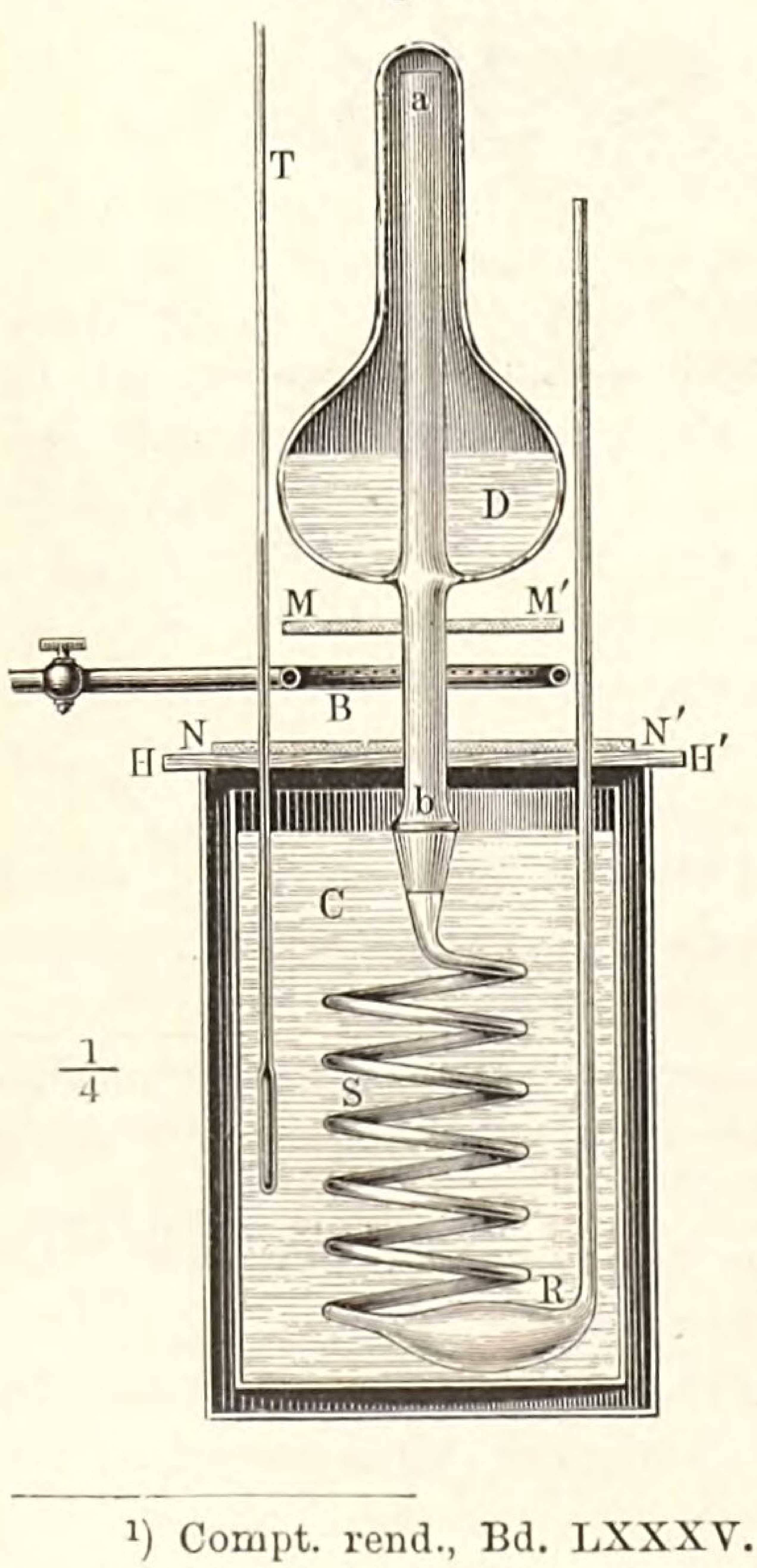
Es sei z. B. die in c ursprünglich vorhandene Wassermenge $P = 1$ Liter $= 1000$ g, die überdestillirte Wassermenge p sei 16,4 g. Die Anfangstemperatur in c sei 10°, die Endtemperatur 20°, so hat man

$$r = \frac{1000\,.\,10}{16{,}4} - (100 - 20) = 610 - 80 = 530.$$

Dieser Werth ist etwas zu klein, weil unterwegs schon ein Theil der Wärme unter Condensation von Dampf verloren geht und auch sonst der Versuch mehrere Fehlerquellen enthält.

Einen sehr einfachen Apparat zur Bestimmung der Gesammtwärme des Dampfes verschiedener Flüssigkeiten hat Berthelot[1]) beschrieben.

Fig. 226.



Derselbe besteht (Fig. 226) aus dem Destillationskolben D von circa 100 ccm Inhalt, dem verticalen Rohre ab, durch welches die Dämpfe in die Schlangenröhre S gelangen, wo sie condensirt werden; das Reservoir R nimmt die condensirte Flüssigkeit auf.

Schlangenrohr und Reservoir befinden sich in dem mit Wasser gefüllten Calorimeter C, das ausserdem mit Rührer und Thermometer versehen und nach oben zuerst durch ein mit Stanniol überzogenes Kartenblatt, dann durch eine Holzplatte HH' und ein Metallnetz NN' vor Erwärmung geschützt ist. Die Erhitzung des Kolbens geschieht durch den ringförmigen, an einer Stelle aufgeschnittenen Rundbrenner B, dessen Flamme durch das Metallnetz MM' bedeckt wird. Berthelot erhielt in drei Versuchen, in welchen 6 bis 8 g Wasser verdampft wurden, die Gesammtwärmen 635,2,

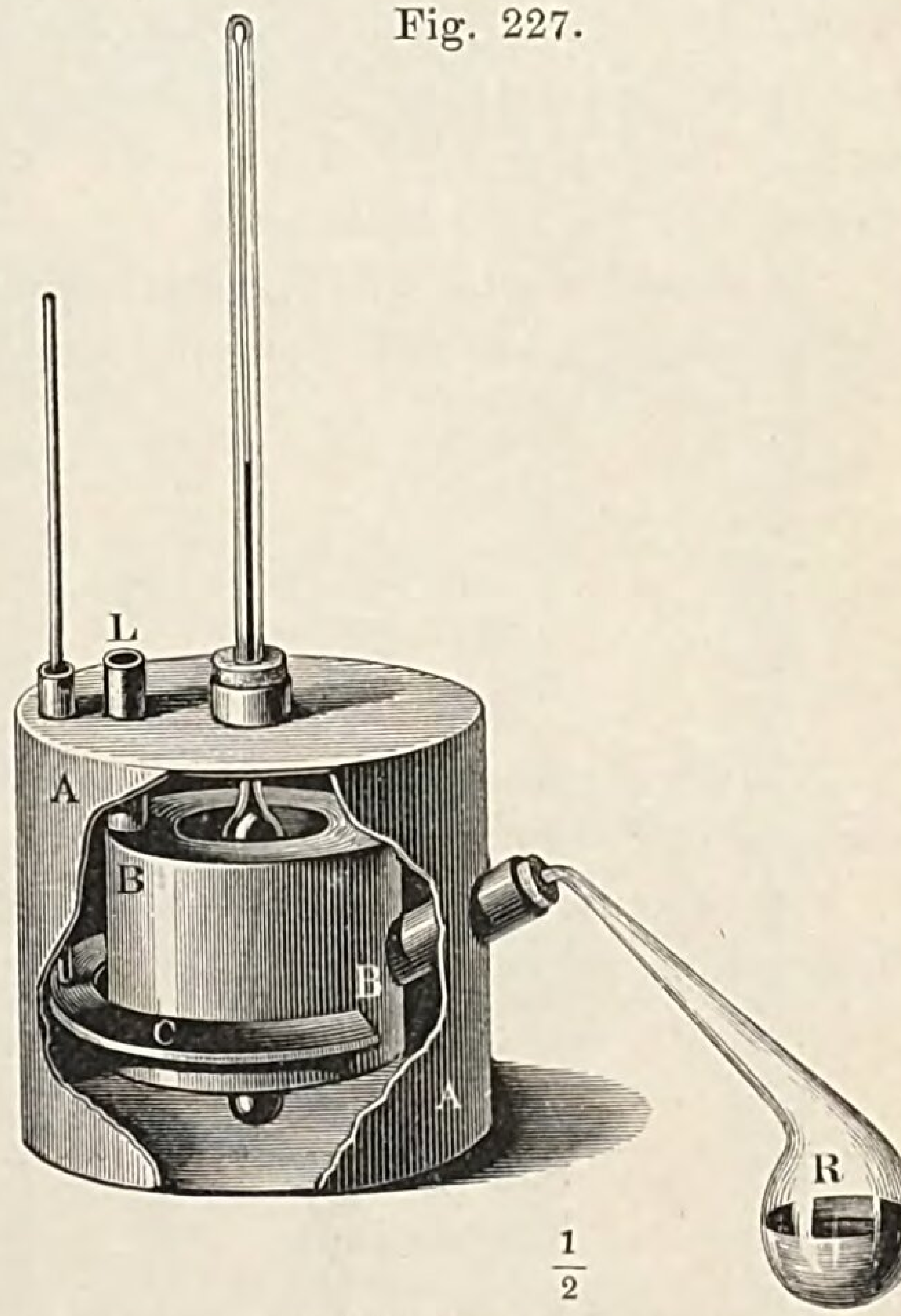
[1]) Compt. rend., Bd. LXXXV.

637,2, 636,2, im Mittel 636,2, also nahe gleich 636,6 (Régnault). Mit demselben Apparate fand Berthelot noch folgende Werthe:

Salpetersäure I.	Hydrat	115,1	Chloralhydrat	132,5
Essigsäure I.	„	120,8	Chloral, wasserfrei	54,2
„	wasserfrei	66,7		

Eine sehr gründlich durchgeführte Arbeit über die Verdampfungswärme der Dämpfe hat Brix in Berlin gemacht[1]). In Fig. 227 ist der Apparat dargestellt, den er zu seinen Versuchen anwendete. Als Kühlraum diente ein cylindrisches Blechgefäss A, dessen Basis ungefähr 8 cm Durchmesser hatte und welches auch ungefähr 8 cm hoch war; die in einer kleinen Retorte R entwickelten Dämpfe wurden nicht, wie gewöhnlich, in einem Schlangenrohre, sondern in einem cylindrischen hohlen Gefässe B, von ringförmiger Basis, condensirt, dessen innerer Raum durch eine Röhre L mit der äusseren Luft in Verbindung war, so dass die durch die Wärme verdrängte Luft hier austreten konnte. Das Kühlgefäss wurde mit einer gewogenen Quantität Wasser gefüllt, dessen Temperatur man stets an einem in der Mitte des ganzen Apparates angebrachten Thermometer ablesen konnte. In dem Raume zwischen der Vorlage B und der Wand des äusseren Gefässes A befand sich eine horizontal liegende Metallscheibe C, welche vermittelst eines verticalen Drahtes sich selbst parallel auf und ab bewegt werden konnte; dadurch wurde das Kühlwasser in steter Bewegung erhalten und eine möglichst gleichförmige Vertheilung der Wärme in demselben bewirkt.

Fig. 227.



Bei dem Versuche ruhte der Apparat auf drei hölzernen Füsschen, welche ihn nur in wenigen Punkten berührten; gegen die Wärme, welche vom Beobachter und der kleinen Weingeistlampe, durch welche die Flüssigkeit in der Retorte R ins Kochen gebracht wurde, ausstrahlte, war er durch Schirme von Holz und Pappe geschützt.

Um zu verhüten, dass das Kühlgefäss Wärme an die umgebende Luft verliere, wandte Brix den Rumford'schen (§. 73) Kunstgriff an.

[1]) Pogg. Ann., Bd. LV.

Es lässt sich nämlich hier wohl annehmen, dass der Apparat während der ersten Hälfte des Versuches ebenso viel Wärme von der Luft empfing, als er in der zweiten Hälfte verlor. Die übrigen Vorsichtsmaassregeln, welche Brix anwandte, um möglichst genaue Resultate zu erhalten, können hier nicht weiter erläutert werden.

Die übergegangene Flüssigkeit selbst wurde nicht gewogen, sondern der Gewichtsverlust, den sie in der Retorte *R* während des Versuches erlitten hatte, bestimmt. Man kannte also die Quantität der überdestillirten Flüssigkeit, man wusste, welche Temperaturerhöhung die bei ihrer Verdichtung frei werdende Wärme in einer bekannten Wassermasse hervorgebracht hatte, und konnte daraus die Verdampfungswärme der Dämpfe berechnen.

Folgendes sind die Werthe, welche Brix nach dieser Methode für die latente Wärme des Dampfes mehrerer Flüssigkeiten fand:

Wasser	540
Alkohol	214
Schwefeläther	90
Terpentinöl	74
Citronenöl	80

Diese Werthe sind immer das Mittel aus mehreren wenig von einander abweichenden Resultaten.

Despretz, welcher ebenfalls recht genaue Versuche über diesen Gegenstand gemacht hatte, giebt folgende Werthe an:

Wasser	531
Alkohol	208
Schwefeläther	97
Terpentinöl	77

Rumford fand für Wasser den Werth 557, Dulong 543.

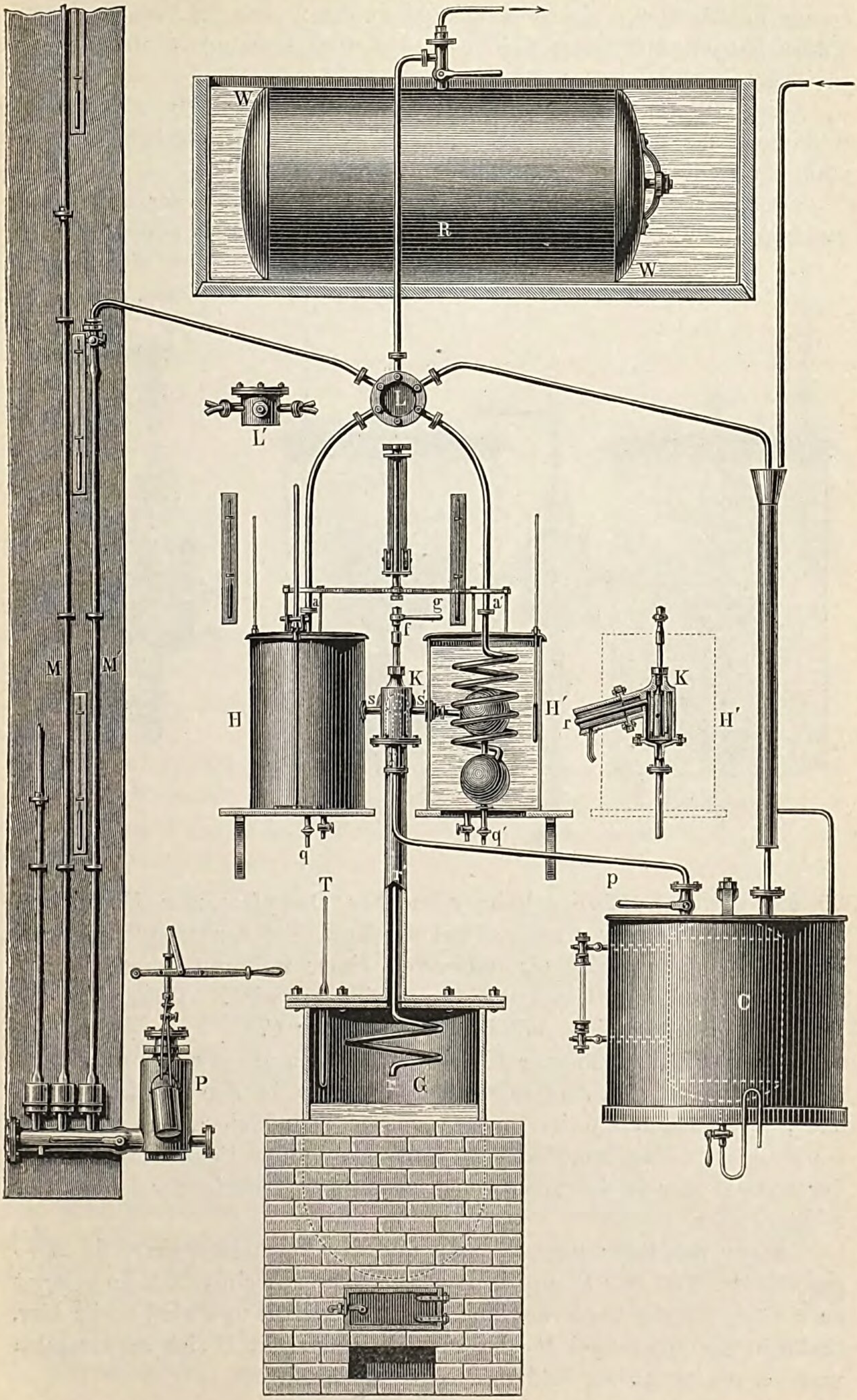
Alle diese Werthe gelten nur für 760 mm Druck, also auch nur für die normalen Siedepunkte der einzelnen Flüssigkeiten. Beobachtungen für verschiedene Drucke und Temperaturen wurden zuerst von Southern und Pambour angestellt, ohne übereinstimmende Resultate zu erzielen.

Endlich hat Régnault, welcher sich schon so viele Verdienste um die Wärmelehre erworben hat, auch über diesen Gegenstand gründliche Untersuchungen angestellt.

Die von ihm [1]) angewandte Methode unterscheidet sich im Princip nicht von derjenigen, welche Brix angewandt hat, nur waren die einzelnen Theile der Apparate weit grossartiger ausgeführt, es war dafür gesorgt, dass Verdampfung und Condensation nicht allein unter dem Druck der Atmosphäre, sondern auch theils unter geringerem,

[1]) Pogg. Ann., Bd. LXXVIII, Mémoires de l'académie des sciences, XXI, 1847.

Fig. 228.



theils unter höherem Drucke vor sich gehen konnte; ferner hat er im Gange der Versuche einige Vervollkommnungen eingeführt, welche den Zweck hatten, die Fehlerquellen möglichst zu vermindern und besser in Rechnung bringen zu können.

Fig. 228 (a. v. S.) giebt eine schematische Abbildung des sehr umfangreichen Apparates, Fig. 229 und 230 eine in grösserem Maassstabe ausgeführte Abbildung einzelner Theile desselben.

Der Dampf wurde in einem Kessel G von 300 Liter Inhalt, in welchen 150 Liter Wasser eingefüllt waren, entwickelt und durch ein

Fig. 229.

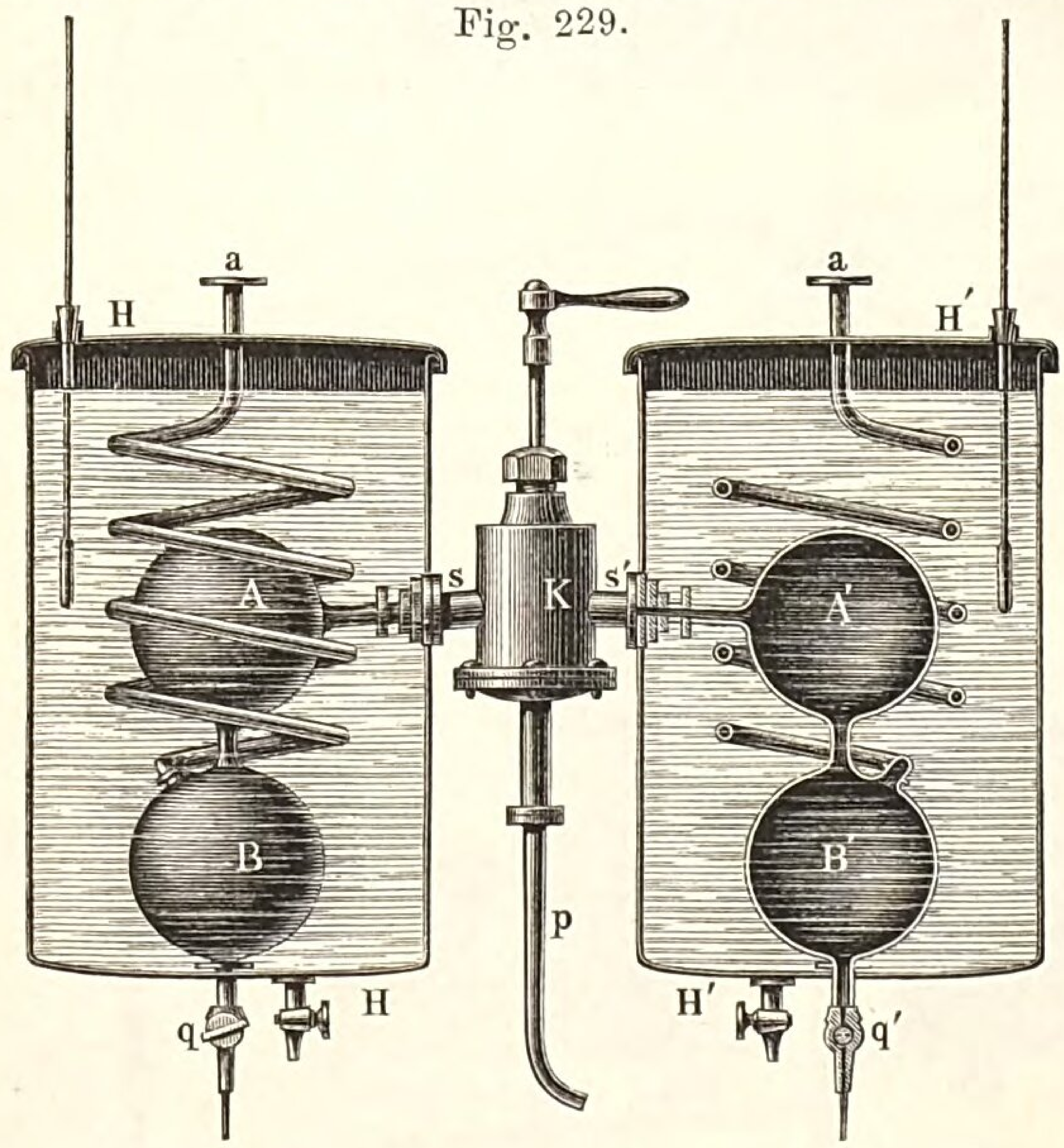
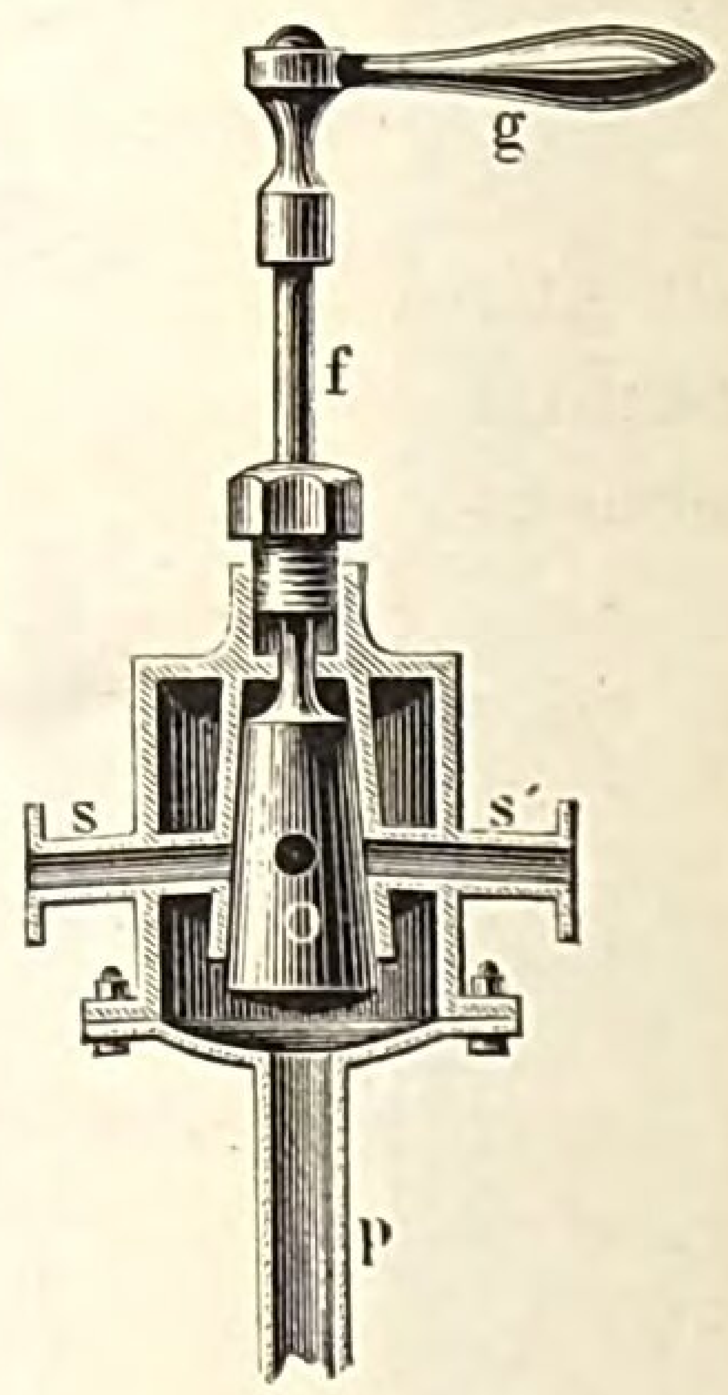


Fig. 230.



35 mm weites kupfernes Rohr r zu der Dampfkammer K geleitet. Dieses Zuleitungsrohr r mündet auf der Rückseite der Dampfkammer K in dieselbe ein und ist bis dahin von einem weiteren Dampfrohre r' umgeben, wodurch Condensation verhindert wird. Dieser äussere Dampfraum communicirt mit dem Condensator C.

Aus der Dampfkammer K gelangt der Dampf entweder durch das mittelst eines Hahnes verschliessbare Rohr p in den Condensator C oder, je nachdem ein im Inneren von K befindlicher, eigenthümlich construirter Vertheilungshahn gestellt ist, in das Calorimeter H auf der linken, oder in das ganz gleich construirte Calorimeter H' auf der rechten Seite.

Wenn das Rohr p geschlossen und der Vertheilungshahn in K so gestellt ist, dass der Dampf in das Calorimeter H einströmt, so gelangt er zunächst in die kupferne Hohlkugel A (Fig. 229) und wird theils hier, theils in der Hohlkugel B oder endlich in dem an B sich ansetzenden und bei a mündenden Schlangenrohre condensirt.

Um nun Verdampfung und Condensation unter beliebigem Drucke vor sich gehen zu lassen, ist folgende Einrichtung getroffen. Mittelst der Luftkammer *L*, welche der grösseren Uebersichtlichkeit wegen wie von oben gesehen gezeichnet ist (sie erscheint daneben in richtiger perspectivischer Ansicht), werden fünf Theile des ganzen Apparates mit einander in Communication gesetzt, so dass in ihnen überall der gleiche Druck herrschen muss; diese Theile sind: Das Calorimeter *H* links, das Calorimeter *H'* rechts, das Manometer *M' M*, der Condensator *C* und das grosse Luftreservoir *R*, welches durch eine Luftpumpe mit Luft beliebiger hoher oder niedriger Spannung gefüllt werden kann.

Das Manometer *M' M* war ein offenes Quecksilbermanometer von bedeutender Höhe, in welches das Quecksilber aus dem gusseisernen Gefässe mittelst einer Pumpe *P* gepresst werden konnte. Die Manometerröhre *M*, aus mehreren Glasröhren zusammengefügt, war innerhalb eines Thurmes an einem starken Mastbaume befestigt. Die Quecksilberhöhe wurde von dem auf einer Fahrbühne auf- und absteigenden Beobachter mittelst Kathetometers abgelesen.

Das Luftreservoir *R*, 600 Liter fassend, lag in einem Wasserreservoir *WW*, um constante Temperatur zu behalten. Alle Theile des Apparates waren so stark construirt, dass sie einen Druck von 20 Atmosphären aushalten konnten. Ausserdem war noch eine in der Figur nicht abgebildete Messvorrichtung vorhanden, um das Wasser des Calorimeters genau messen und zufliessen lassen zu können. Die Menge desselben betrug nahe 65 kg, der Wasserwerth der Metalltheile 1482,8 g.

Die Versuche wurden nun in folgender Weise angestellt:

Handelt es sich zunächst um Bestimmungen beim Atmosphärendrucke, so wird die Verbindung des Reservoirs *R* mit der freien Atmosphäre hergestellt, die beiden Calorimeter werden mit der gleichen Wassermenge gefüllt und der Vertheilungshahn so gestellt, dass der Dampf in den Condensator *C* geht. Nun wird während einiger Zeit der Anstieg der Thermometer in den Calorimetern beobachtet. Hierauf stellt man den Vertheilungshahn so, dass der Dampf in das Calorimeter *H* geht, während *H'* geschlossen bleibt. Nachdem die Temperatur in *H* um eine Anzahl Grade gestiegen, wird der Dampf wieder nach dem Condensator geführt und wiederum die Thermometer beobachtet.

Die Erwärmung des Calorimeters *H* erfolgt nun theils durch die Condensation des Dampfes, theils durch die Wärmeleitung längs der metallenen Verbindungsröhren. Die letztere Wärmezufuhr findet nun für das Calorimeter *H'* allein statt und kann demnach auf diese Weise gemessen und von der ganzen Wärmezufuhr in *H* in Abrechnung gebracht werden. Die Vor- und Nachperiode hat denselben Zweck, wie bei calorimetrischen Messungen überhaupt, nämlich die Ermittelung der Wärmeverluste an die Umgebung resp. die Correction der End-

temperatur der beiden Calorimeter. Nach dem Versuche lässt man das verdichtete Wasser durch den Hahn q ab, bestimmt sein Gewicht und seine Temperatur, welche von der Endtemperatur des Calorimeters ein wenig abweicht und hat nun alle Daten zur Berechnung. Ist w der für beide Calorimeter gleiche Wasserwerth derselben, die Anfangstemperatur beider $= \tau$, die corrigirte Endtemperatur τ_1 und τ_2, so ist $w(\tau_1 - \tau)$ die ganze Wärmeaufnahme in H, $w(\tau_2 - \tau)$ in H', die Differenz beider $= w(\tau_1 - \tau_2)$ ist die durch Condensation des Dampfes übergeführte Wärme. Ist ferner P das Gewicht des condensirten Wassers, t seine Siedetemperatur, t' seine Endtemperatur, r die Verdampfungswärme, so hat der Dampf abgegeben die Wärmemenge

$$Pr + P(t - t') = w(\tau_1 - \tau_2),$$

woraus r zu berechnen ist.

Da es nicht möglich war, beide Calorimeter vollständig gleich zu construiren, so wurde durch wechselnden Gebrauch beider und Mittelnahme dieser Fehler eliminirt. Régnault erhielt so aus 38 Versuchen für die Gesammtwärme des Wasserdampfes von 100°:

im Mittel	636,67
im Maximum . . .	638,4
im Minimum . . .	635,6

Zu Versuchen unter höherem Drucke wurde der Luftbehälter R mit einer Compressionspumpe verbunden und die Luft bis zum gewünschten Drucke, der am Manometer abgelesen wurde, comprimirt. Bis zu 10 Atmosphären gelang es so ganz leicht, nach derselben Methode zu experimentiren. Bei höheren Drucken wurden die Versuche zwar schwierig, gelangen jedoch noch bis zu 14 Atmosphären. Es wurden bei höherem Drucke im Ganzen 73 Bestimmungen gemacht.

Bei den Versuchen unter 1 Atmosphäre Druck wurde die Compressionspumpe durch eine Verdünnungspumpe ersetzt. Als Endtemperatur des Wassers wurde die des Calorimeters angenommen, da sie diesmal nicht direct bestimmt werden konnte. Wegen des stossweisen Siedens schwankten die Temperaturen im Kessel und waren daher diese Versuche weniger genau. Es wurden deren zwischen 0,64 und 0,22 Atmosphären angestellt.

Endlich verfuhr Régnault bei diesen niedrigeren Drucken noch nach einer ganz abweichenden Methode, welche als eine Umkehrung der eben beschriebenen angesehen werden kann. Er brachte innerhalb eines Calorimeters eine gewisse Menge Flüssigkeit zur Verdampfung und ermittelte die dadurch erfolgte Wärmeentziehung. Wir übergehen die nähere Beschreibung dieser letzteren Versuche und theilen in nachfolgender Tabelle einige der von Régnault für Wasserdampf erhaltenen Werthe mit.

Spannung	Temperatur	Gesammt-wärme	Ver-dampfungs-wärme
des Dampfes		λ	r
170,91 mm	63,02	625,5	562,5
369,80	81,03	628,8	547,8
760,00	100,00	636,67	536,67
1448,17	119,25	642,3	523,00
2285,26	134,4	649,0	514,6
3042,51	144,3	649,7	505,4
3883,14	153,5	650,1	496,6
4643,15	160,3	653,1	492,8
6127,67	171,6	655,5	483,9
8056,49	183,2	662,4	479,2
10354,84	194,8	666,0	471,2

Durch diese Zahlen werden zwei ältere Ansichten widerlegt. Watt hatte angenommen, dass die Gesammtwärme λ eine constante Zahl sei, Southern dagegen schloss aus seinen Versuchen, dass die Verdampfungswärme r constant sei. Beides ist nach Régnault's Versuchen nicht der Fall. Aus denselben lässt sich die empirische Formel

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\, t \quad \ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

ableiten, worin λ die Gesammtwärme, t die Temperatur, bei welcher die Verdampfung stattfindet, bedeuten.

Setzt man die specifische Wärme des Wassers constant gleich Eins, so erhält man die Verdampfungswärme r, indem man von λ die Flüssigkeitswärme $q = t$ abzieht, also

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\, t.$$

Berücksichtigt man aber die Aenderung der specifischen Wärme, so hat man statt t den Werth der Flüssigkeitswärme

$$q = t + 0{,}00002\, t^2 + 0{,}0000003\, t^3$$

in Abrechnung zu bringen und erhält dann

$$r = \lambda - q = 606{,}5 - 0{,}695\, t - 0{,}00002\, t^2 - 0{,}0000003\, t^3,$$

wofür man nach Clausius mit grosser Annäherung auch setzen kann:

$$r = 607 - 0{,}708\, t \quad \ldots\ldots\ldots \quad 2)$$

Die nach 1) und 2) von 10 zu 10 Grad berechneten Werthe von λ und r sind nebst den Werthen von q in der nachfolgenden Tafel zusammengestellt:

Temperatur t	Gesammt-wärme λ	Flüssigkeits-wärme q	Verdampfungs-wärme r
0	606,50	0	606,50
10	609,55	10,00	599,55
20	612,60	20,01	592,59
30	615,65	30,03	565,62
40	618,70	40,05	578,65
50	621,75	50,09	571,66
60	624,80	60,14	564,66
70	627,85	70,20	557,65
80	630,90	80,28	550,62
90	633,95	90,381	543,57
100	637,00	109,50	536,50
110	640,05	110,64	529,41
120	643,10	120,81	522,29
130	646,15	131,00	515,15
140	649,20	141,22	507,98
150	652,25	151,46	500,79
160	655,30	161,74	493,56
170	658,35	172,05	486,30
180	661,40	182,40	479,00
190	664,45	192,78	471,67
200	667,50	203,20	464,30

Für die Verdampfungswärme der übrigen von Régnault untersuchten Flüssigkeiten lassen sich, mit Ausnahme des Alkohols, eben solche Formeln nach der Form

$$r = a + bt + ct^2$$

berechnen, und zwar betragen diese Constanten für

	a	b	c
Schwefelkohlenstoff . . .	90,0	— 0,08922	— 0,0004938
Aether	94,0	— 0,07901	— 0,0008514
Benzin	109,0	— 0,13550	— 0,0005885
Chloroform	67,0	— 0,09485	— 0,0000507
Chlorkohlenstoff, C_2Cl_8 .	52,0	— 0,05173	— 0,0002626
Aceton	140,5	— 0,13999	— 0,0009125

Beim Alkohol ist für 0° $r = 236{,}5$, steigt bis 20° auf 240,6 und nimmt dann wieder ab, so dass sie bei 80° noch 213,1, bei 100° 199,1, bei 150° 170,5 beträgt.

Favre und Silbermann haben mittelst ihres Quecksilbercalorimeters (§. 76) ebenfalls die Dampfwärmen verschiedener Flüssigkeiten

bestimmt, indem sie dieselben in die Muffel des Apparates hineindestilliren liessen und die Verschiebung des Quecksilberfadens beobachteten. Sie fanden die Verdampfungswärme von:

Wasser	= 536	Essigäther	= 106
Holzgeist	= 264	Essigsäure	= 102
Alkohol	= 208	Aether	= 91
Ameisensäure	= 169	Citronenöl	= 70
Buttersäure	= 115	Terpentinöl	= 69

Specifische Wärme der Dämpfe. Dieselbe kann auf 93
zweierlei Weise bestimmt werden. Nach der ersten von Régnault[1]) eingeschlagenen Methode verwandelt man P Gramm der zu untersuchenden Flüssigkeit in Dampf, leitet diesen durch einen passenden Erhitzungsapparat, wo er eine hohe Temperatur t annimmt, und lässt ihn dann in ein Calorimeter eintreten, wo er bei t'^0 vollständig condensirt wird. Die vom Calorimeter aufgenommene und in bekannter Weise gemessene Wärmemenge setzt sich dann aus drei Theilen zusammen, nämlich erstens aus der Wärme, welche P Gramm Dampf abgeben, wenn sie von t auf t' abgekühlt werden; diese Wärme beträgt $cP\,(t - t')$, wenn c die gesuchte specifische Wärme ist; dann zweitens aus der Verdampfungswärme Pr, drittens aus der Flüssigkeitswärme $Pc'\,(t' - \tau')$, wenn c' die mittlere specifische Wärme der Flüssigkeit zwischen τ' und t', und τ' die (corrigirte) Endtemperatur des Calorimeters ist. Ist die Anfangstemperatur des letzteren $= \tau$ und der Wasserwerth $= W$, so gilt also:

$$cP\,(t - t') + Pr + Pc'\,(t' - \tau') = W\,(\tau' - \tau),$$

woraus c zu berechnen ist.

Diese Methode hat den Nachtheil, dass die zu messende Grösse nur ein kleiner Bruchtheil der im Ganzen an das Calorimeter abgegebenen Wärmemenge ist, daher sich geringe Fehler in der Bestimmung der letzteren auf das Resultat concentriren und daher dasselbe mit relativ bedeutenden Fehlern behaftet ergeben.

Régnault suchte dieselben dadurch möglichst zu verkleinern, dass er die in Abzug zu bringenden Wärmen Pr und $Pc'\,(t' - \tau')$ durch Anstellung zweier Versuche mit verschieden hoher Anfangstemperatur t zu eliminiren suchte. Er erhitzte also in einem zweiten Versuche statt auf t Grade auf T Grade, bestimmte wieder die Gesammtwärme, die abgegeben wurde, und erhielt daher in der Differenz der abgegebenen Wärmen jene Wärmemenge, welche P Gramm Dampf von t^0 auf T^0 erwärmt.

Zur Ausführung der Versuche diente ein Apparat, der sich von dem bei der specifischen Wärme der Gase angewendeten, in Fig. 206,

[1]) Mém. de l'Acad. 26.

S. 376 abgebildeten fast nur dadurch unterschied, dass statt des Gasbehälters ein kleiner Dampfkessel oder eine Retorte angewendet wurde. Die Messung der Dampfmenge geschah durch Wägungen des Calorimeters vor und nach dem Versuche.

Nach der zweiten von E. Wiedemann[1]) eingeschlagenen Methode verfährt man ähnlich, verhindert aber die Condensation der Dämpfe, indem man die Anfangstemperatur des Calorimeters höher als die Siedetemperatur der Flüssigkeit wählt. Um dies leichter zu erreichen, erniedrigt man die Siedetemperatur, indem man eine Druckerniedrigung auf 40 bis 100 mm herstellt. Zu diesem Zwecke wird der S. 380 beschriebene, Fig. 208 abgebildete Apparat, dessen sich E. Wiedemann zur Bestimmung der specifischen Wärme der Gase bediente, passend abgeändert. An Stelle des Gasbehälters kommt ein Verdampfungsgefäss aus Blech mit grosser Metalloberfläche, welches in ein Wasserbad gesenkt wird. Die Austrittsröhre des Calorimeters wird mit einer Reihe passender Condensationsapparate (Schlangenkühler etc.) und zuletzt mit einer Wasserluftpumpe und einem Manometer in Verbindung gesetzt. Die Bestimmung der Dampfmenge erfolgt durch Nachwägung des Siedegefässes. Auf diese Weise blieb also die Substanz im gasförmigen Zustande und unterschied sich das Verfahren nicht wesentlich von jenem im §. 87 beschriebenen.

Eine dritte, auf wesentlich andere Principien gegründete, indirecte Methode von Winkelmann[2]) können wir hier nicht besprechen.

Wir geben zum Schlusse einen Auszug aus den von Régnault und von E. Wiedemann erhaltenen Resultaten (s. nebenst. Tabellen) und bringen in Erinnerung, dass, wenn die wahre specifische Wärme eines Körpers durch eine Gleichung von der Form:

$$c_t = a + bt$$

gegeben ist, man die Wärmemenge Q, welche den Körper von 0 auf t erwärmt, durch

$$Q = at + \frac{1}{2}bt^2$$

ausgedrückt erhält (§. 68).

Die von E. Wiedemann erhaltenen Werthe weichen von denen Régnault's nur um 3 bis 5 Proc. ab.

Ein eigentliches allgemeines Gesetz lässt sich aus diesen Beobachtungen nicht ableiten; doch ergeben sich gewisse Regelmässigkeiten in Beziehung auf die specifische Wärme derselben Körper in flüssiger Form. Die letzteren sind stets grösser. Je grösser ausserdem die specifische Wärme einer Flüssigkeit, desto grösser ist auch die des Dampfes; einer raschen Aenderung der ersteren entspricht auch eine rasche Aenderung des letzteren.

1) Wiedem. Ann. 2, 195.
2) Pogg. Ann. 159, 177.

Tabelle der mittleren specifischen Wärmen von Dämpfen nach Régnault.

Substanz	Temperaturintervall Grad	Mittlere specifische Wärme
Wasser	226—138	0,4811
"	210—124	0,4808
"	216—123	0,4796
Aether	218— 74	0,4767
"	230— 65	0,4826
Alkohol	217—101	0,4512
"	223—114	0,4557
Schwefelkohlenstoff	147— 80	0,1534
"	193— 80	0,1602
"	193— 66	0,1544
"	229— 80	0,1613
Benzin	218—116	0,3754
Terpentinöl	249—179	0,5061
Methylalkohol	223—101	0,4580
Cyanäthyl	221—114	0,4262
Bromäthyl	196— 78	0,1896
Schwefeläthyl	223—120	0,4008
Essigäther	219—115	0,4008
Aceton	234—129	0,4125
Aethylenchlorid	221—111	0,2293
Chloroform	238—117	0,1566
Brom	228— 83	0,0555
Chlorsilicium	234— 90	0,1322
Phosphorchlorür	246—111	0,1347
Arsenchlorür	268—159	0,1122
Titanchlorür	272—162	0,1289
Zinnchlorür	273—149	0,0939

Die Zahlen beziehen sich auf den Druck von 760 mm.

Tabelle der mittleren und wahren specifischen Wärmen von Dämpfen nach E. Wiedemann.

Substanz	Temperaturintervall	Mittlere specifische Wärme	Wahre specifische Wärme bei t^0
Chloroform	117,5 — 26,9	0,1441	$0{,}1341 + 0{,}0001354\ t$
"	189,8 — 28,3	0,1489	
Bromäthyl	116,4 — 27,9	0,1611	$0{,}1354 + 0{,}0003560\ t$
"	189,5 — 29,5	0,1744	
Benzin	115,1 — 34,1	0,2990	$0{,}2237 + 0{,}0010228\ t$
"	179,5 — 35,2	0,3325	
Aceton	110,1 — 26,2	0,3468	$0{,}2984 + 0{,}0007738\ t$
"	179,3 — 27,3	0,3740	
Essigäther	113,4 — 32,9	0,3374	$0{,}2738 + 0{,}0008700$
"	188,8 — 34,4	0,3709	
Aether	111,0 — 25,4	0,4280	$0{,}3725 + 0{,}0008536$
"	188,8 — 26,8	0,4618	

Mallard und Le Chatelier[1]) haben Bestimmungen der specifischen Wärme der Gase und Dämpfe bei sehr hohen Temperaturen auf indirectem Wege ausgeführt.

Sie liessen in einem eisernen Cylinder ein explosibles Gasgemisch von bekannter Zusammensetzung explodiren und bestimmten durch ein Manometer den Maximaldruck. Aus diesem leiteten sie die Verbrennungstemperatur und hieraus die mittlere specifische Wärme des Gasgemisches bei constantem Drucke ab[2]). Wenn nun dem Gasgemische nach einander gleiche Volumina indifferenter (d. h. an der Explosion unbetheiligter) permanenter Gase beigemischt wurden, so verminderte sich jedesmal der Maximaldruck um dieselbe Grösse, woraus geschlossen werden musste, dass diese gleichen Volumina auch gleiche Wärmemengen in Anspruch nahmen, dass also die Molecularwärmen dieser Gase bei diesen hohen, bis 2000° reichenden Temperaturen gleich gross sind.

1) Mallard und Le Chatelier, Compt. rend. 93, 62, 1014, 1076, 1881.

2) Nach diesem Verfahren hat Bunsen zuerst Verbrennungstemperaturen gemessen (s. §. 100).

Viertes Capitel.

Wärme und Affinität.

Vorläufige Begriffsbestimmung der Energie und der 94
Energiedifferenz chemischer Systeme. Die Lehre von den Beziehungen der Wärme zur Affinität, auch Thermochemie genannt, setzt vor Allem die Kenntniss des Begriffes der Energie voraus, welchen wir aber erst im folgenden Capitel vollständig behandeln können. Vorläufig mag nachfolgende Erläuterung genügen:

Nehmen wir vorläufig an, es sei erwiesen, dass bei -273^0 der absolute Nullpunkt liege, so würde ein Stück Eis von 1 kg Gewicht bei -273^0 gar keine Wärme enthalten. Nehmen wir ferner an, die specifische Wärme des Eises sei constant $= 0{,}5$, so wäre eine Wärmemenge $0{,}5 \times 273 = 136{,}5$ Calorien erforderlich, um aus dem Eise von -273^0 solches von 0^0 zu erhalten. Wir könnten also sagen, 1 kg Eis von 0^0 habe den Wärmeinhalt 136,5.

Führen wir weitere 80 Wärmeeinheiten zu, so erhalten wir 1 kg Wasser von 0^0, dasselbe hat demnach den Wärmeinhalt $136{,}5 + 80 = 216{,}5$. Führen wir weitere 100,5 Wärmeeinheiten zu, so erhalten wir Wasser von 100^0, dasselbe hat also den Wärmeinhalt: $136{,}5 + 80 + 100{,}5 = 317{,}0$. Führen wir noch weitere 536,7 Wärmeeinheiten zu, so ist Wasserdampf von 100^0 entstanden; allein diesmal ist der Wärmeinhalt desselben nicht um 536,7 vermehrt worden, denn die zugeführte Wärme ist nur zum Theil im Wasserdampfe geblieben, ein beträchtlicher Antheil wurde *verbraucht*, um äussere Arbeit zu leisten, nämlich den Druck der Atmosphäre bei der beträchtlichen Vergrösserung des Volums zu überwinden. Wir rechnen eben zum Wärmeinhalte eines Körpers nur jene Mengen von Wärme, *welche als solche, oder in ihren Wirkungen innerhalb des Körpers verblieben* sind und demnach wieder daraus zurückerhalten werden könnten, ohne dass wir von aussen etwas zuführen. Ein ganz kleiner, fast verschwindend kleiner Theil der zugeführten Wärme ist freilich auch schon in äussere Arbeit verwandelt worden, als sich das Eis und später das Wasser ausdehnte, dafür ist umgekehrt eine kleine Menge äusserer

Arbeit, welche eine gewisse Menge Wärme repräsentirt, von aussen in das Wasser übertragen worden, als dieses unter Volumverminderung aus dem Eise entstand und sich bis 4⁰ noch zusammenzog. Diese Beträge sind, wie bemerkt, sehr klein, dagegen ist jener Betrag von Wärme sehr beträchtlich, der bei der Verdampfung zwar aufgewendet wird, aber nicht im Dampfe verbleibt. Ebenso wird bei der Höhererhitzung des Dampfes wieder nur ein Theil in demselben verbleiben, ein anderer beträchtlicher Theil zur Zurückschiebung der entgegendrückenden Atmosphäre verbraucht werden. Wir werden die Grösse dieser Antheile später berechnen lernen. Wir begnügen uns hier mit dem Resultate, dass jedem Körper bei bestimmtem Zustande ein gewisser Wärmeinhalt zukommt, welcher, wie die Erfahrung bestätigt, nur von dem jeweiligen Zustande (Temperatur, Druck, Volum), nicht aber von der Art und Reihenfolge der Processe abhängt, durch welche der Körper in diesen Zustand gebracht wurde. Es werde auch gleich jetzt bemerkt, dass der andere Theil der aufgewendeten Wärme, welcher nicht in dem Körper verblieb, nicht unabhängig ist von der Art und Reihenfolge dieser Processe, sondern mit diesen veränderlich ist. Auch machen wir darauf aufmerksam, dass die Wärme, welche den Wärmeinhalt ausmacht, nicht immer, oder nicht dem ganzen Betrage nach, als fühlbare Wärme vorhanden zu sein braucht. So ist z. B. die Wärme, welche das Eis geschmolzen hat, nicht fühlbar, und mit dem Thermometer nicht wahrnehmbar. Sie ist also wohl nicht „Wärme“ im engsten Sinne geblieben, sondern ist etwas Anderes geworden; dieses Andere aber ist im Körper aufgespeichert geblieben und kann wieder als fühlbare Wärme zurückgewonnen werden. Wir sind daher berechtigt, aus der im Körper vorhandenen fühlbaren Wärme und der aufgespeicherten verwandelten, unfühlbar gewordenen die Summe zu ziehen. Um aber Missverständnisse zu vermeiden, wollen wir von nun an nach Clausius diese Summe nicht „Wärmeinhalt“, sondern „Energieinhalt“ oder geradezu „Energie“ nennen. Mit Wärmeinhalt bezeichnen wir dann den Inhalt als fühlbare Wärme und mit Werkinhalt die in Wärmeeinheiten gemessene Arbeit, die nöthig war, um die Theilchen des Körpers in die augenblickliche Lage zu bringen.

Ein Kilogramm Eis von 0⁰ hätte also nach unserer obigen Rechnung den Energieinhalt = 136,5 Calorien. Allein diese Berechnung ist ganz unsicher, da wir durchaus nicht sicher wissen, ob bei — 273⁰ der absolute Nullpunkt liege, und bis zu ihm hinab die specifische Wärme constant bleibe. Wir können daher schon aus diesem Grunde für keinen Körper den absoluten Energieinhalt bestimmen. Dagegen können wir die Differenz der Energieinhalte bestimmen, welche z. B. Eis von 0⁰ und Wasser von 100⁰ besitzen. Diese Energiedifferenz würde in unserem Beispiele 80 + 100,5 = 180,5 Calorien betragen, beide bei 0⁰ und 760 mm Druck.

Die Gesammtwärmemenge, welche frei wird, wenn 1 g Wasserstoff-

gas mit 8 g Sauerstoffgas bei 0° und 760 mm Druck sich zu Wasser von 0° vereinigen, wurde nach nächstens zu beschreibenden Methoden zu 34218 Calorien gemessen. Diese Gesammtwärme setzt sich zusammen aus der eigentlichen Verbindungswärme, aus der Wärme, die von der äusseren Arbeit stammt, welche in diesem Falle negativ ist, da das Volum nach der Verbindung kleiner ist als vorher; endlich aus der Wärme, welche der gebildete Wasserdampf abgiebt, um zu Wasser von 0° verdichtet zu werden.

Um die eigentliche Verbindungswärme zu isoliren, denken wir uns die Verbindung bei einer Temperatur vor sich gehend, welche so hoch ist, dass dabei der Wasserdampf sich wie ein vollkommenes Gas verhält, also etwa bei 200°.

Bringen die bei 0° zusammengeführten Gase bei der Verbrennung 34218 Calorien hervor, so bringen sie bei einer Anfangstemperatur von 200° um so viel Wärme mehr hervor, als man ihnen zuführen müsste, um sie von 0° auf 200° zu bringen. Diese Wärme betrage q_1, also die entwickelte Wärmemenge $34218 + q_1$. Würde man den gebildeten Wasserdampf nicht verdichten und auf 0° abkühlen, sondern bei 200° belassen, so würde die abgegebene Wärme um den Betrag q_2, der erforderlich wäre, um 9 g Wasser von 0° in Dampf von 200° zu verwandeln, kleiner ausfallen, die Gesammtwärme für 200° würde also dann sein $34218 + q_1 - q_2$.

Endlich noch ein Umstand. Das Volum der Gase bei 200° wird nach der Vereinigung zu Wasserdampf gleicher Temperatur und gleichen Druckes auf $^2/_3$ verkleinert. In geschlossenem Raume von constantem Volum würde also der Druck auf $^2/_3$ verkleinert sein. Um daher den Druck wieder auf den vorigen zu bringen, müssen wir den Dampf comprimiren und dabei eine Arbeitsgrösse auf denselben übertragen, wozu ein Wärmeaufwand q_3 erforderlich ist, den wir ebenfalls von der Gesammtwärme bestreiten müssen. Mithin wird die übrig bleibende Gesammtwärme, welche nun identisch ist mit der Verbindungswärme, bei 200° und 760 mm betragen: $Q = 34218 + q_1 - q_2 - q_3$. Die Berechnung von q_1 und q_2 ist nun einfach folgende:

$q_1 = (1 \times 3{,}409 \times 200) + (8 \times 0{,}2175 \times 200) = 681{,}8 + 348{,}0 = 1029{,}8$ Calorien. 3,409 und 0,2175 sind die specifischen Wärmen von Wasserstoff und Sauerstoff bei constantem Druck;

$q_2 = (9 \times 1{,}005 \times 100) + (9 \times 536{,}5) + (9 \times 0{,}4805 \times 100) = 904{,}5 + 4828{,}5 + 432{,}5 = 6165{,}5$. q_2 setzt sich nämlich zusammen aus der Wärme, die dient, 9 g Wasser von 0° auf 100° zu bringen, dann aus der Verdampfungswärme bei 100° und aus der Wärme, welche den Dampf von 100° auf 200° erhitzt;

q_3 beträgt nur 285,8 Calorien. Die Berechnung dieser Zahl kann erst später gezeigt werden. Mithin ist die Verbindungswärme

von 1 g Wasserstoff mit 8 g Sauerstoff bei 200° und 760 mm Druck:

$$Q = 34218 + 1029{,}8 - 6165{,}5 - 285{,}8 = 28796{,}5 \text{ Calorien.}$$

Es ist wahrscheinlich, dass bei vollkommenen Gasen die so berechnete Verbindungswärme mit der Temperatur constant bleibt. Sie kann daher als Ausdruck der beim Verbindungsprocesse verbrauchten chemischen Energie betrachtet werden.

Als Maass der Affinität zwischen den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen jedoch dürfte man dieselbe nicht ansehen. Wie die Chemie lehrt, ist nämlich die Vereinigung des Knallgases zu Wasserdampf kein blosser Verbindungsvorgang im engeren Sinne, sondern ein Umsetzungsprocess nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O.$$

Der Vereinigung geht also jedenfalls ein Zerfall des Sauerstoffmolecüls voraus und die von uns berechnete Verbindungswärme ist nur die algebraische Summe der durch die einzelnen Vorgänge entwickelten Wärmemengen.

95 **Thermochemische Bezeichnungen, Energiegleichungen.** Die stöchiometrischen Gleichungen der Chemie beruhen auf dem Satze von der Erhaltung der Quantität der Materie. Sie sagen stets aus, dass die Massen eines chemischen Systemes vor und nach einer chemischen Reaction gleich gross seien.

Da die chemischen Reactionen sich stets zwischen Gewichtsmengen abspielen, welche als ganze Multipla der Atomgewichte bezw. der Moleculargewichte sich darstellen, so bedient man sich für die Gleichungen der chemischen Symbole. So sagt z. B. die Gleichung:

$$Pb + S = PbS$$

aus, dass je 1 Atom oder je 206,4 g Blei sich mit je 1 Atom oder 32 g Schwefel zu einem Molecül oder 238,4 g Schwefelblei verbinden.

Allein diese stöchiometrische Gleichung verschweigt, dass bei dieser Reaction ausser der Verbindung PbS auch noch eine Wärmemenge von 18400 Grammcalorien entstehe, welche in dem System Pb + S „latent“ enthalten war. Wollten wir diese Thatsache etwa in der Weise ausdrücken, dass wir schreiben:

$$Pb + S = PbS + 18400^c,$$

so hätte diese Gleichung keinen mathematischen Sinn, weil ja Pb, S und PbS Quantitäten von Materie, dagegen 18444^c eine Wärmemenge bedeuten, also ungleichartige Grössen, die sich nicht addiren lassen.

Wir müssen vielmehr statt einer Gleichung für Stoffmassen eine solche für Energiemengen aufstellen, was ja deshalb möglich sein muss, weil, wie später näher gezeigt werden soll, für die Constanz der

Energiemengen ein ebensolches Gesetz gilt, wie für die Constanz der Stoffmengen.

Bezeichnen wir daher nach J. Thomsen mit den Symbolen (Pb), (S), (PbS) die Energieinhalte dieser Stoffmengen, gemessen in Grammcalorien, so hat die Energiegleichung

$$(Pb) + (S) = (PbS) + 18400^c$$

sofort einen Sinn. Sie drückt aus, dass der Energieinhalt der getrennten Stoffe Pb und S um 18400 Grammcalorien grösser sei, als der Energieinhalt der chemischen Verbindung PS bei derselben Temperatur. Beim Uebergange aus dem getrennten Zustande des Systemes in den verbundenen Zustand wird daher die Wärmemenge 18400 frei.

Die Grösse (Pb) + (S) — (PbS) = 18400 wird nach J. Thomsen die Wärmetönung der Reaction genannt. Sie ist also identisch mit der auf Grammäquivalentgewichte bezogenen Energiedifferenz des Systems vor und nach der Reaction. Sie kann natürlich auch negativ sein. Geht eine Reaction in umgekehrter Weise vor sich, so wechselt die Wärmetönung ihr Zeichen. Dasselbe ist negativ, wenn die Reaction mit Wärmeabsorption einhergeht. Nach Berthelot werden Reactionen mit positiver Wärmetönung als exothermische, solche mit negativer Wärmetönung als endothermische bezeichnet.

Die Symbole (Pb), (S) drücken also, wie gesagt, Energieinhalte von je einem Atomgewicht Blei und Schwefel in Grammen aus.

Nach den Erörterungen des vorigen Paragraphen sind wir allerdings nicht in der Lage, die absoluten Grössen dieser Energieinhalte genau anzugeben, denn wir kennen ja nicht einmal die Werthe der specifischen Wärmen bis hinab zum absoluten Nullpunkt der Temperatur. Das hindert uns aber nicht, die Energiedifferenz (Pb) + (S) — (PbS) für irgend eine Temperatur (und irgend einen Druck) genau zu bestimmen. Wenn keine äussere Arbeit geleistet wird oder dieselbe, wie in unserem Beispiele, verschwindend klein ist, so brauchen wir nur dafür zu sorgen, dass nach stattgehabter Reaction das System dieselbe Temperatur besitze wie vorher. Die algebraische Summe der im Ganzen abgeführten Wärmemengen giebt dann die Wärmetönung. Ginge also z. B. die ganze Reaction im Inneren eines Bunsen'schen Eiscalorimeters vor sich, so brauchten wir die gemessene Wärmemenge nur auf Grammäquivalente umzurechnen.

Dagegen ist wohl zu beachten, dass der Aggregatzustand den Energieinhalt der Körper wesentlich beeinflusst. Es ist deshalb erforderlich, an den Symbolen der Energiegleichung noch den jeweiligen Aggregatzustand zum Ausdrucke zu bringen.

Ostwald hat vorgeschlagen, dies durch die verschiedene Schriftart zu bewerkstelligen, indem für den festen Zustand die Balkenschrift, für den flüssigen die gewöhnliche, für den Gaszustand die Cursivschrift benutzt wird. Demgemäss bezeichnen z. B.

	$(\mathbf{H_2O})$	$(\mathrm{H_2O})$	(H_2O)
die Energieinhalte eines Moleculs	Eis	Wasser	Wasserdampf

Der Verfasser bedient sich bei seinen Vorträgen seit Jahren der folgenden, ihm bequemer erscheinenden Schreibweisen:

$$\underline{(H_2 O)} \qquad (H_2 O) \qquad \overline{(H_2 O)}.$$

Der horizontale Strich über oder unter dem Symbol weist als mnemotechnisches Hülfsmittel darauf hin, dass aus einer Flüssigkeit feste Körper sich in der Regel zu Boden senken, gasförmige dagegen in die Höhe steigen.

Die Energiegleichungen

$$(H_2 O) = \underline{(H_2 O)} + 1440 = \overline{(H_2 O)} - 10180$$

sagen z. B. aus, dass 18 g (1 Mol.) Wasser beim Gefrieren 1440 Grammcalorien Wärme frei geben, dagegen 10180 Grammcalorien aufnehmen, wenn sie bei 0^0 in Dampf verwandelt werden, wobei die zur äusseren Arbeit aufgewendete Wärme nicht mitgerechnet ist, da sie ja im Dampfe in keiner Form mehr enthalten ist.

Freilich reicht man mit diesen Bezeichnungen nicht immer aus, da ja auch die allotropischen Modificationen fester Körper sich durch ihren Energieinhalt unterscheiden, in welchen Fällen besondere Angaben nöthig werden.

Zur weiteren Vereinfachung hat J. Thomsen statt der Gleichung $(\mathrm{Pb}) + (\mathrm{S}) - (\mathrm{PbS}) = 18400$ die Schreibweise eingeführt:

$$(\mathrm{Pb}, \mathrm{S}) = 184.$$

Thomsen wählte nämlich als Wärmeeinheit jene Wärme, welche 1 g Wasser von 0^0 auf 100^0 erwärmt. Seine Einheit ist also 100 mal grösser als die Grammcalorie, daher die Wärmetönungen 100 mal kleiner ausfallen.

Die Stoffe, welche mit einander in Verbindung treten, werden durch ein Komma getrennt in Klammer gesetzt.

96 **Thermochemische Grundsätze, Gesetz der constanten Wärmesummen von Hess.** Hess hat 1840 den Satz ausgesprochen: Wenn eine Verbindung stattfindet, so ist die entwickelte Wärmemenge constant, es mag die Verbindung direct oder indirect und zu wiederholten Malen geschehen.

Hess hielt diesen Grundsatz für selbstverständlich und keines Beweises bedürftig; seine Versuche über die Wärmeentwickelung beim Mischen von Schwefelsäure und Wasser lieferten aber den experimentellen Nachweis für seine Richtigkeit. Heute wissen wir, dass dieser Satz allerdings nur dann richtig ist, wenn die äussere Arbeit, die den Process begleitet, gleich Null, oder in den verschiedenen, zum gleichen Ziele führenden Processen gleich gross ist. Wir wissen ferner, dass

dieser Satz nur ein specieller Fall des viel allgemeineren Grundsatzes von der Erhaltung der Energie (ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie) ist, auf welchen wir im nächsten Capitel ausführlicher zurückkommen werden. Mit Benutzung der im §. 95 vorläufig gegebenen Erläuterung des Begriffes Energie können wir den Satz von Hess folgendermaassen aussprechen:

Die Energiedifferenz zwischen zwei Zuständen eines chemischen Systemes ist unabhängig von dem Wege, auf welchem es aus dem einen Zustande in den anderen gelangt ist.

Die Richtigkeit dieses Satzes lässt sich auf folgende Weise zeigen:

Denken wir uns, ein System A bewirke beim Uebergange aus dem Zustande A_1 in den Zustand A_2 eine Wärmetönung $= + q$, folglich beim umgekehrten Process der Rückkehr in den Zustand A_1 die Wärmetönung $- q$.

Giebt es nun einen anderen Weg aus dem Zustande A_1 in den Zustand A_2, welchem eine von $+ q$ verschiedene Wärmetönung $+ q'$ entsprechen würde, so wäre es doch immer möglich, auf dem früheren Wege mit der Wärmetönung $- q$ zurückzukehren. Das System wäre dann, wie es ursprünglich war und wir hätten doch eine restliche Wärmetönung von $q' - q$. Je nachdem diese Differenz positiv oder negativ wäre, hätten wir ein Quantum Wärme aus nichts gewonnen, oder in nichts verwandelt. Die Erfahrung lehrt aber, dass es unmöglich ist, dass Wärme entstehe oder vergehe, ohne dass dafür eine anderweitige äquivalente Wirkung stattfinde. Jede andere Annahme führt zu Consequenzen, welche allen unseren Erfahrungen widersprechen.

Nehmen wir ein concretes Beispiel. Das System im Zustande A_1 bestehe aus 1 Mol. Ammoniak, NH_3, 1 Mol. Chlorwasserstoff, HCl, und einer grösseren Menge von Wasser, wofür wir $x H_2O$ schreiben.

Das System im Zustande A_2 bestehe aus einer Lösung von 1 Mol. Chlorammonium, NH_4Cl, in x Molecülen Wasser. Zum Uebergange aus dem Zustande A_1 in den Zustand A_2 bieten sich nun unter anderen folgende zwei Wege dar.

I. Weg: Wir lassen zuerst die beiden Gase sich verbinden zu festem Salmiak, die zugehörige Wärmetönung ist + 42100 Calorien, wir lösen den Salmiak im Wasser, zugehörige Wärmetönung — 3900 Calorien; in Summa + 38200 Calorien.

II. Weg: Wir lösen das Ammoniak in einem Theile des Wassers; die Wärmetönung beträgt + 8500 Cal.; wir thun dasselbe mit dem Chlorwasserstoff, Wärmetönung = 17400 Cal., endlich mischen wir die beiden Lösungen, Wärmetönung = 12300, mithin gesammte Wärmetönung wie früher = 38200 Cal.

Dass bei wirklich ausgeführten Versuchen in Folge der unvermeidlichen Beobachtungsfehler die beiden Zahlen nicht genau stimmen würden, ist selbstverständlich und kann uns nicht beirren.

Berthelot hat drei thermochemische Grundsätze aufgestellt, welche lauten:

I. Die bei irgend einer Reaction entwickelte Wärmemenge ist ein Maass für die Summe der bei derselben geleisteten chemischen und physikalischen Arbeiten.

II. Wenn ein System einfacher oder zusammengesetzter Körper unter bestimmten Verhältnissen gegeben ist und dasselbe physikalische oder chemische Aenderungen erfährt, welche das System in einen neuen Zustand überführen, ohne dass dabei äussere mechanische Wirkungen vollbracht werden, so hängt die bei diesen Aenderungen erzeugte oder absorbirte Wärmemenge einzig und allein von dem Anfangs- und dem Endzustande des Systemes ab, ist aber unabhängig von der Art und der Reihenfolge der Zwischenzustände.

III. Jede chemische Aenderung, welche sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt zur Erzeugung desjenigen Körpers oder desjenigen Systemes von Körpern, welche am meisten Wärme entbinden.

Der erste dieser Sätze lehrt keine Thatsache kennen, sondern giebt nur eine übrigens ganz entbehrliche Definition. Der zweite Satz ist nur eine andere Formulirung des Satzes von Hess, bezw. des Satzes von der Constanz der Energie, der dritte Satz ist nicht allgemein richtig und, soweit er etwas Richtiges enthält, eine Consequenz eines viel allgemeineren sehr wichtigen Satzes, nämlich des sogenannten zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Dass er nicht allgemein richtig ist, ergiebt sich aus der Existenz der Kältemischungen, bei welchen keine fremde, d. i. von aussen zugeführte Energie dazutritt, und doch Wärme absorbirt wird. Wir können hier auf denselben nicht weiter eingehen.

97 **Verbrennungswärme der Elemente.** Unter allen Verbindungs- und Zersetzungsvorgängen sind die Oxydationen und Reductionen, d. h. die Verbindungen der Körper mit Sauerstoff und die Wiederabtrennung des letzteren, die wichtigsten. Findet diese Verbindung unter so bedeutender Wärmeentwickelung statt, dass es dabei durch die gesteigerte Temperatur auch zur Lichtentwickelung kommt, so heisst man sie gewöhnlich Verbrennung und die dabei auftretenden Erscheinungen Feuer. Treten dabei leuchtende Gase auf, so bilden dieselben eine Flamme, wird nur ein fester oder flüssiger Körper leuchtend, so gebraucht man den Ausdruck Gluth.

Die Verbrennungsprocesse gehören zu unseren wichtigsten Wärmequellen, die Messung der Verbrennungswärmen ist daher eine wichtige physikalische und technische Aufgabe.

Versuche über die Verbrennungswärme wurden bereits von Lavoisier und Laplace, von Rumford und von Despretz an-

gestellt. Eine sehr umsichtige Arbeit über diesen Gegenstand führte Dulong aus; die wichtigsten Resultate derselben wurden erst nach dem Tode dieses für die Wissenschaft leider zu früh verstorbenen Physikers publicirt [1]); wir heben aus denselben, mit Uebergehung derjenigen, welche sich auf gasförmige und flüssige Körper beziehen und welche mit den Resultaten späterer Physiker nahe übereinstimmen, hier nur diejenigen hervor, welche sich auf die Verbrennung fester Körper beziehen:

Bei der Verbindung von 1 Liter Sauerstoff mit	wurden entwickelt
Eisen	6216 Wärmeeinheiten
Zinn	6509 "
Kupfer	3529 "
Zink	7577 "

wo unter einer Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge zu verstehen ist, welche die Temperatur von 1 g Wasser um 1^0 C. erhöht.

Andrews hat zur Ermittelung der Verbrennungswärme folgende Methode angewandt [2]). Das zu verbrennende Gas wurde mit der zu seiner Verbrennung nöthigen Menge Sauerstoff gemischt und mit diesem Gasgemisch ein cylindrisches Gefäss von Kupferblech gefüllt, welches 380 ccm Inhalt hatte. In dieses durch eine Schraube verschlossene Gefäss waren elektrisch isolirt zwei dicke Silberdrähte eingeführt, welche, im Inneren des Gefässes durch einen dünnen Platindraht verbunden, mit den Polen einer galvanischen Säule in Verbindung gebracht werden konnten. Das mit dem Gasgemenge gefüllte Gefäss wurde nun in ein grösseres mit einer gewogenen Menge Wasser gefülltes Gefäss eingesetzt, dann durch Schliessung der galvanischen Kette der feine Platindraht glühend gemacht und dadurch das Gasgemenge verpufft und endlich die Temperaturerhöhung bestimmt, welche dadurch im Wasser hervorgebracht worden war.

Um die Verbrennungswärme fester und flüssiger Körper zu bestimmen, wurden dieselben zunächst in ein Schälchen von Platin oder Porcellan gebracht und dann mit diesem in ein kupfernes Gefäss von 4 Litern Inhalt gehängt, welches mit reinem Sauerstoffgas gefüllt war. Diese Verbrennungskammer wurde sodann in ein grösseres Gefäss mit Wasser eingesetzt, der zu verbrennende Körper durch den galvanischen Strom entzündet und endlich nach vollendeter Verbrennung die Temperaturerhöhung des umgebenden Wassers gemessen. Nach beendigtem Versuche wurde die Menge des in der Verbrennungs-

[1]) Pogg. Ann. 45.
[2]) Pogg. Ann. 75.

kammer noch übrigen Sauerstoffs bestimmt und aus der Quantität des verschwundenen Sauerstoffs die Quantität der durch die Verbrennung oxydirten Substanz berechnet. Die folgende Tabelle enthält die wichtigsten Resultate der von Andrews angestellten Versuche.

Name der verbrannten Substanz	Wärmeeinheiten, welche entwickelt wurden durch die Verbindung	
	von 1 g Substanz mit Sauerstoff	der Substanz mit 1 g Sauerstoff
Wasserstoffgas	33 808	4226
Kohlenoxydgas	2 431	4255
Sumpfgas	13 108	3277
Oelbildendes Gas	11 942	3483
Kohle	7 678	2879
Schwefel	2 307	2307
Alkohol (0,796 specif. Gew.)	6 850	3282
Phosphor	5 747	4509
Zink	1 301	5366
Eisen	1 181	4134
Zinn	—	4230
Kupfer	600	2394

Die Methode von Andrews ist durch den Umstand bemerkenswerth, dass bei ihr keine äussere Arbeit mit ins Spiel kommt, weil das Volum constant bleibt.

Eine umfassende Arbeit über Verbrennungswärme haben Favre und Silbermann ausgeführt[1]). Das Calorimeter, dessen sie sich bedienten, war dem von Dulong angewandten ähnlich; das Wesentlichste des Apparates ist in Fig. 231 dargestellt. Die Verbrennungskammer *A* befindet sich in einem cylindrischen mit Wasser gefüllten Gefässe. Das Rohr *o* geht im Inneren der Verbrennungskammer fast bis auf den Boden derselben herab und dient, um den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff zuzuführen. In den Deckel der Verbrennungskammer sind zwei Röhren *a* und *b* eingesetzt. Die eine *a* ist durch eine starke Glasplatte geschlossen, durch welche hindurch man den Gang der Verbrennung beobachten kann; damit dies auch von der Seite her geschehen könne, ist dicht über dem Rohre *a* ein kleiner Spiegel *c* angebracht. In das Rohr *b* wird dasjenige Rohr eingeführt, durch welches die zu verbrennenden Gase in die Verbrennungskammer einströmen. Das Rohr *b* wird verschlossen, wenn feste oder flüssige Körper verbrannt werden sollen.

Für Flüssigkeiten und feste Körper werden je nach ihrer Individualität verschiedene Verbrennungsvorrichtungen angewandt. Für

[1]) Ann. de chim. et de phys. Sér. III, 34.

die meisten Flüssigkeiten, z. B. das Fig. 232 dargestellte Lämpchen: ein an dem Deckel der Verbrennungskammer zu befestigender Metallring trägt zwei Platindrähte, an welchen dann das Lämpchen hängt. Zur Verbrennung des Schwefels dient das Porcellanschälchen Fig. 233; zur Verbrennung der Kohle die Platinhülse Fig. 234 etc. Der Boden dieses letzteren, mit Kohlenstückchen gefüllten Behälters ist durchlöchert und bildet also gleichsam den Rost des kleinen Herdes.

Fig. 231.

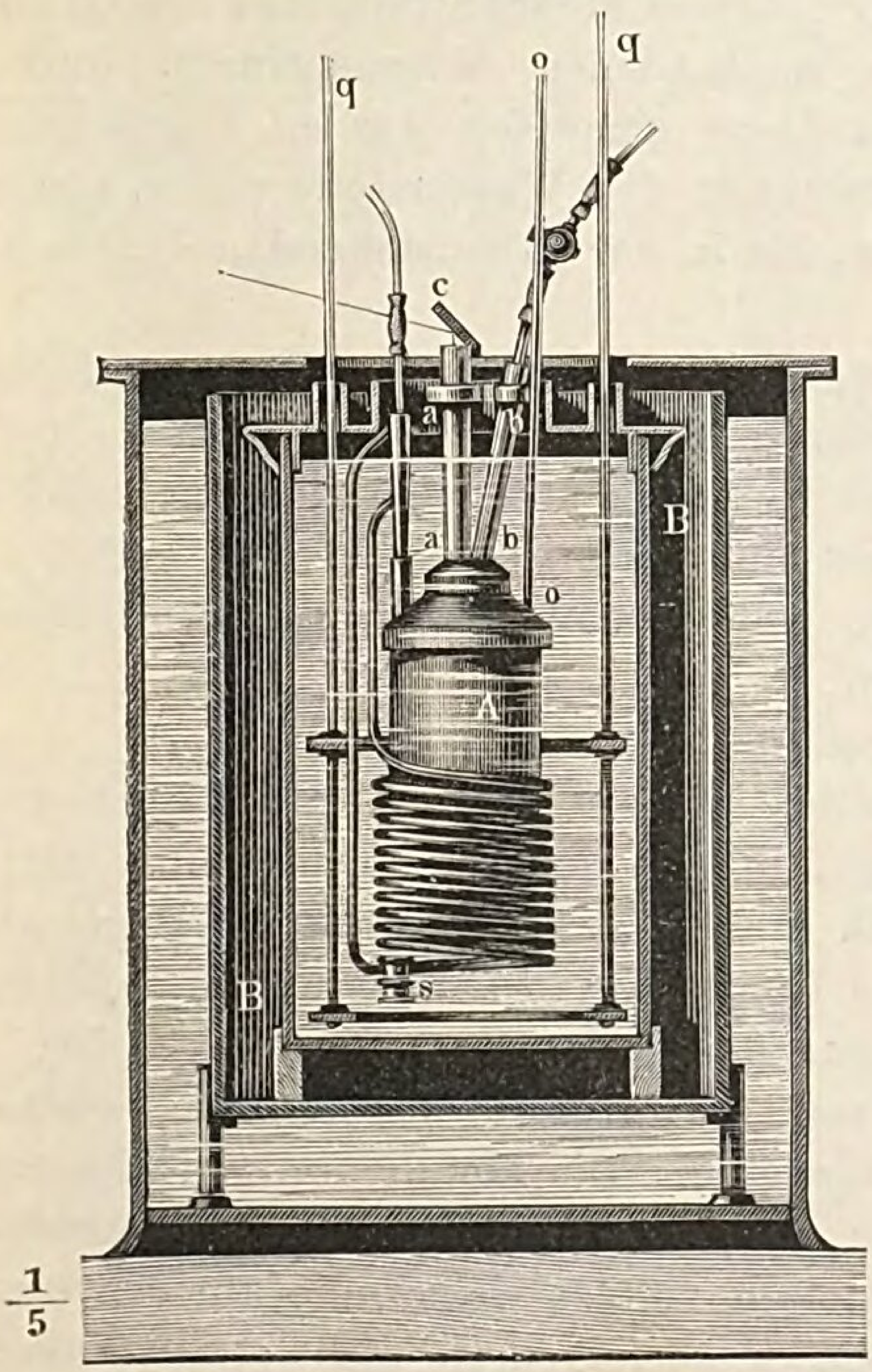


Fig. 232.

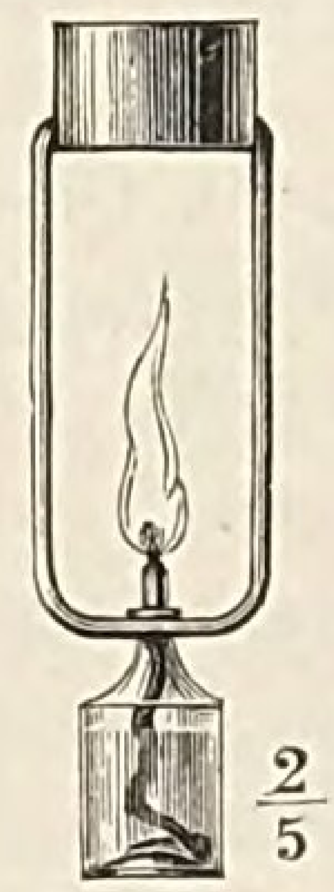


Fig. 233.

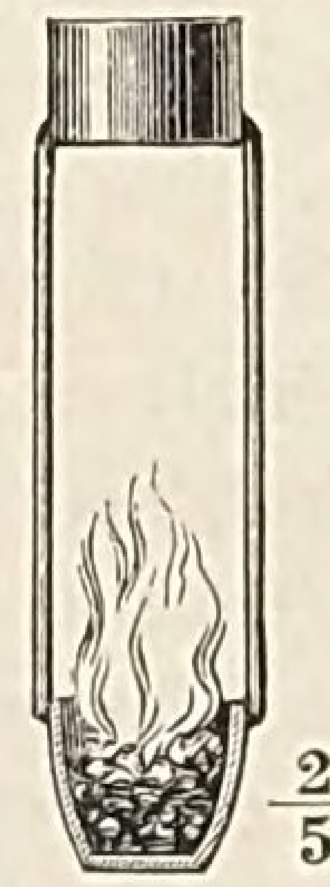


Fig. 234.



Die Entzündung geschieht ausserhalb des Apparates. Der brennende Körper wird rasch in die Verbrennungskammer eingeführt und diese dann in das Calorimeter eingesetzt. Die gasförmigen Producte entweichen durch ein Schlangenrohr, welches verschlossen wird, wenn solche nicht gebildet werden.

An dem Stäbchen q sind zwei Ringe von Metallblech befestigt, deren innerer Durchmesser gross genug ist, um sie über das Schlangenrohr sammt seinen Zuleitungsröhren zu schieben. Diese ringförmigen Scheiben wurden auf und ab bewegt, um eine gleichförmige Vertheilung der Wärme im Kühlwasser zu erzielen.

Um zu verhindern, dass das Calorimeter von aussen Wärme empfange, oder nach aussen Wärme verliere, ist dasselbe in ein zweites cylindrisches Gefäss B eingesetzt und der Zwischenraum zwischen beiden mit einem schlechten Leiter ausgefüllt. Das Gefäss B stand endlich in einem dritten mit Wasser von der Temperatur der Umgebung gefüllten Behälter.

Die Temperatur des Kühlwassers im Calorimeter wurde vor dem Beginn und nach der Beendigung der Verbrennung abgelesen.

Die stattgehabte Temperaturerhöhung multiplicirt mit dem Massen-

werthe des ganzen Apparates, dividirt durch die Masse der verbrannten Substanz, giebt die Verbrennungswärme derselben.

Die Verbrennungskammer wurde von anderen Forschern (Thomsen, Berthelot, Stohmann u. A.) mannigfach abgeändert; das Princip bleibt aber immer dasselbe[1]).

Sehr genaue Bestimmungen der Verbrennungswärme lassen sich mittelst des Bunsen'schen Eiscalorimeters ausführen, wenn man dasselbe so einrichtet (§. 70), dass grössere Mengen Substanz innerhalb desselben verbrennen und die entstandenen Wärmemengen durch Wägen des eingesaugten Quecksilbers gemessen werden. Auf diese Weise wurden die Verbrennungswärmen des Wasserstoffs von v. Than und von Schuller und Wartha, die in der nebenstehenden Tabelle[2]) enthalten sind, bestimmt.

Diese Tabelle giebt auszugsweise Werthe der Verbrennungswärmen von Elementen, und zwar so geordnet, dass die Werthe derselben, von den grössten zu den kleinsten übergehend, auf einander folgen. Die Mehrzahl dieser Bestimmungen ist indess nicht auf dem beschriebenen directen, sondern auf einem später zu erklärenden indirecten Wege erhalten worden.

Man ersieht aus dieser Tabelle:

1. dass, wie selbstverständlich ist, die erzeugte Wärme von der Oxydationsstufe abhängt, bis zu der die Verbrennung fortgeschritten ist; so z. B. giebt 1 g Kohlenstoff (als Diamant) bei der Verbrennung zu Kohlendioxyd 7859 Calorien, dagegen nur 2141,7 Calorien, wenn das Endproduct Kohlenoxyd ist;
2. dass Wasserstoff weitaus die grösste Verbrennungswärme besitzt; dann folgt Kohlenstoff. Die Metalle ordnen sich im Grossen und Ganzen derartig, dass die Alkali- und Erdmetalle vorangehen, die edlen Metalle zuletzt stehen, die übrigen eine Mittelstellung einnehmen. Doch folgen sie nicht strenge nach dem Grade der Affinität zu Sauerstoff, denn das Magnesium geht dem Natrium und dieses dem Kalium voraus. Den Schluss machen Elemente mit negativer Verbrennungswärme (Chlor, Stickstoff), welche demnach Wärme brauchen, um sich zu oxydiren und daher Wärme entwickeln, indem sie durch Zersetzung wieder frei werden.
3. Bei der Verbrennung allotroper Modificationen ein und desselben Elementes werden nicht gleiche Wärmemengen entwickelt. So z. B. sind bei Kohlenstoff die Verbrennungswärmen des Diamantes, des Graphits und der amorphen Kohle von einander verschieden. Ebenso verhalten sich die Modificationen des Schwefels.

[1]) Louguinine, Beschreibung der Hauptmethoden, welche bei der Bestimmung der Verbrennungswärme üblich sind. Berlin 1897.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1301.

Element	Oxydations-product	Verbrennungs-wärme in Grammcalorien pro Gramm Substanz	Beobachter	Anmerkung
Wasserstoff	H_2O	34229,68	v. Than	direct bei const. Druck
„	„	34217,51	Thomsen	durch v. Than auf mittl. Cal. umgerechnet
„	„	34199,30	Schuller u. Wartha	
„	„	34154,30	Favre u. Silbermann	
Kohlenstoff als:	CO_2	—	—	
Amorpher Graphit	„	8137,4	Berthelot u. Petit	direct
Kryst. Graphit	„	7901,2	„	„
Diamant	„	7859,0	„	„
Holzkohle	„	8080	Favre u. Silbermann	„
Gasretortenkohle	„	8047	„	„
Zuckerkohle	„	8040 — 7714	verschiedene Beob.	„
Diamant	CO	2141,7	Berthelot	„
Magnesium	MgO	6077,5	Thomsen	indirect
„	—	6010	Rogers	bei constantem Volum
Phosphor, gelb	P_2O_5	5747	Andrews	direct
„ „	„	5964,5	Thomsen	indirect
„ roth (kryst.)	„	5272	Troost u. Hautefeuille	„
Natrium	N_2O	3293	Woods	„
Calcium	CaO	3284	Thomsen	„
Schwefel	SO_2	—	—	—
„ natürlicher (kryst.)	—	2221	Favre u. Silbermann	direct
„ aus Schwefelkohlenstoff kryst.	—	2226	„	„
„ frisch geschmolzen	—	2260	„	„
„ vor 7 Jahren geschmolzen	—	2217	„	„
„ rhombisch	—	2221,3	Thomsen	„
„ monoklin	—	2241,4	„	„
Kalium	K_2O	1745	Woods	indirect
Strontium	S_2O	1496,9	Thomsen	„
Eisen	FeO	1352,6	Favre u. Silbermann	„
Zink	ZnO	1314,3	Thomsen	„
Baryum	BaO	951,7	„	„
Selen	SeO_2	730,5	„	„
Kupfer	CuO	585,2	„	„
„	Cu_2O	321,3	„	„
Zinn	SnO	573,6	Andrews	„
Blei	PbO	243,0	Thomsen	„
Jod	J_2O_5	176,6	„	„
Quecksilber	HgO	153,3	„	„
„	Hg_2O	105,5	„	„
Thallium	Tl_2O	103,5	„	„
Wismuth	Bi_2O_3	95,5	Woods	„
Silber	Ag_2O	27,31	Thomsen	„
Chlor	Cl_2O	— 254,1	„	„
Stickstoff	N_2O	— 654,3	„	„
„	NO	— 1541,1	„	„
„	NO_2	— 143,2	„	„

Dass allotropische Modificationen einer Substanz verschiedene Verbrennungswärmen haben, ist nach dem im §. 96 Mitgetheilten leicht

einzusehen. Soll nämlich die Gesammtverbindungswärme (gleiche äussere Arbeit vorausgesetzt) bei zwei Körpern gleich sein, so müssen Anfangs- und Endzustand bei beiden dieselben sein. Wird aber schon ein Wärmequantum q frei, wenn eine Modification α einer Substanz in die Modification β derselben Substanz übergeht, so ist natürlich die Verbrennungswärme des Körpers α um q grösser als jene von β.

98 **Verbrennungswärme chemischer Verbindungen.** Aus dem Gesetze der constanten Wärmesummen von Hess (§. 96) lässt sich über die Verbrennungswärme einer chemischen Verbindung folgender Schluss ziehen. Angenommen, man habe drei Elemente A, B und C in bestimmtem Anfangszustande. Es ist dann in Bezug auf die Gesammtwärmeentwickelung ganz gleichgültig, ob man zuerst A mit B und dann mit C, oder zuerst A mit C, dann mit B, oder auf einmal A mit B und C verbindet. Es muss demnach auch die gleiche Gesammtwärme entwickelt werden, ob man einmal die isolirten Elemente A, B und C verbrennt, oder sie sich zuerst verbinden lässt und dann die fertige Verbindung verbrennt. Die Verbrennungswärme der Verbindung ABC muss daher kleiner sein als die der getrennten Bestandtheile, und zwar um den Betrag der Verbindungswärme der letzteren bei der Entstehung von ABC aus A, B und C.

Dies wurde denn auch zuerst durch Hess und durch Favre und Silbermann experimentell nachgewiesen und dadurch die ältere Ansicht von Dulong, dass die Verbrennungswärme einer Verbindung gleich der Summe der Verbrennungswärmen der Bestandtheile sei, widerlegt. Belege sind in der folgenden Tabelle gegeben:

Substanz	Beobachtete Verbrennungswärme der Verbindung	Summe der Verbrennungswärmen der Elemente	Differenz
Sumpfgas, CH_4	13063,0	14607,0	— 1612,0
Aethylalkohol, $C_2H_6O_5$.	7183,6	7213,3	— 28,7
Amylalkohol, $C_5H_{12}O$. .	8958,6	9425,2	— 466,6
Aethylen, C_2H_4	11857,8	11848,8	+ 9,0
Methylalkohol, CH_4O . .	5307,1	5184,0	+ 123,1
Schwefelkohlenstoff, CS_2	3400,0	3145,3	+ 254,7

Bei jenen Substanzen, deren Verbrennungswärme grösser ist als die Summe der Verbrennungswärmen der Bestandtheile, muss man annehmen, dass ihre Bildung mit Wärmeverbrauch, statt mit Wärmeerzeugung verbunden ist.

Aus demselben Grunde, aus welchem die Ungleichheit der Verbrennungswärmen allotropischer Modificationen folgt, ergiebt sich eine

analoge Verschiedenheit für die metameren und polymeren chemischen Verbindungen. Beispiele für metamere Verbindungen sind:

Substanz	Empirische Formel	Verbrennungswärmen nach Favre u. Silbermann
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	3505
Ameisensaures Methyl . .		4157
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	5344
Essigsaures Methyl . . .		5279
Ameisensaures Aethyl . .		5647

Es folgt daraus, dass die Bildung metamerer Substanzen, d. h. solcher, welche dieselben Elemente in gleicher Anzahl, aber verschiedener Gruppirung enthalten, verschiedene Wärmemengen frei macht. So z. B. muss die Bildung der Essigsäure mehr Wärme entwickeln, als die des ameisensauren Methyls, weil letzteres beim Verbrennen mehr Wärme frei zu machen vermag als die erstere.

Als Beispiele für die Verbrennungswärme polymerer Körper führen wir an:

Substanz	Formel	Verbrennungswärmen nach Favre u. Silbermann
Aethylen	C_2H_4	11 857
Amylen	C_5H_{10}	11 491
Paramylen	$C_{10}H_{20}$	11 303
Ceten	$C_{16}H_{32}$	11 055
Metamylen	$C_{20}H_{40}$	10 928

Diese polymeren Substanzen, welche sich bei gleicher procentischer Zusammensetzung nur durch die Anzahl der Elemente im Molecül unterscheiden, haben demnach eine um so kleinere Verbrennungswärme, je mehr Atome zu einem Molecül verbunden sind, und zwar steigt die Verbrennungswärme fast genau um je 37,6 Calorien für jeden Mehrgehalt an CH_2. Nur die Verbrennungswärme des Aethylens, welches nicht flüssig, sondern gasförmig ist, fügt sich aus diesem Grunde dieser Regel nicht.

Es ergiebt sich also, dass sich die Verbrennungswärme einer chemischen Verbindung im Allgemeinen nicht aus jener der Bestandtheile berechnen lässt, es sei denn, dass die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen bekannt ist.

Ueber die zahlreichen Bestimmungen der Verbrennungswärme organischer Substanzen von Berthelot, Louguinine, Stohmann u. A. siehe die Zusammenstellung der Zahlen und der Literatur in Landolt-Börnstein's Tabellen.

99 Verbrennungspunkt und Verbrennungstemperatur.

Die niedrigste Temperatur, bei welcher ein Körper in Gegenwart von Sauerstoff sich mit diesem direct vereinigt (zu brennen beginnt), heisst man seinen Verbrennungspunkt. Derselbe ist von Mitscherlich zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht worden[1]). Körper, welche sich schon bei Zimmertemperaturen an der Luft von selbst entzünden, nennt man Pyrophore. Ein solcher Pyrophor ist z. B. jenes fein vertheilte metallische Eisenpulver, welches man erhält, wenn man über Eisenoxyd, das in einer Glasröhre durch eine untergesetzte Spiritusflamme erhitzt wird, so lange trockenes Wasserstoffgas leitet, bis das Eisenoxyd gänzlich zu Eisen reducirt worden ist, was an der schwarzen Farbe erkannt wird. So lange noch Wasserstoffgas durch die Röhre streicht, wird dieselbe an beiden Enden ausgezogen und zugeschmolzen. Bricht man dann nach dem Erkalten die Röhre auf und schüttet das Eisenpulver heraus, so entzündet sich dasselbe sofort und bildet einen feurigen Regen. Wenn gewöhnliche Eisenstücke sich an der Luft nicht entzünden, so kommt dies daher, dass die im ersten Moment gebildete ausserordentlich dünne Oxydschicht das darunter liegende Metall vor weiterer Einwirkung schützt und die entstandene geringe Wärmemenge sogleich durch Leitung auf die grosse Masse im Inneren vertheilt wird, so dass keine merkliche Temperaturerhöhung entstehen kann. Der Einfluss der feinen Vertheilung, sowie der Umstand, ob die Verbrennungsproducte flüchtig sind, ist daher bei der Bestimmung des Verbrennungspunktes sehr zu beachten.

Unter Verbrennungstemperatur, bei Gasen auch Flammentemperatur genannt, versteht man die obere Grenze der Temperaturen, welche bei der Verbrennung eines Körpers erreicht werden kann.

Wir müssen hier über die Zersetzungstemperatur einer Verbindung und den Vorgang der Zersetzung einige Bemerkungen einschalten.

Während für den idealen Schmelzprocess und für die Verdampfung beim Sieden der Schmelzpunkt und der Siedepunkt ganz bestimmte nur vom Drucke abhängige Temperaturen darstellen, ist dies bei der Zersetzung im Allgemeinen nicht der Fall. Der Zersetzungsprocess verläuft vielmehr meistens in folgender Weise.

Erhitzen wir eine Verbindung AB allmälig immer höher, so beginnt bei einer gewissen Temperatur θ_1 allmälig die Zersetzung.

Entfernen wir die frei gewordenen Bestandtheile A und B nicht aus der Berührung mit dem unzersetzten Antheile AB, so steigt während

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 1876, S. 1171.

der fortgesetzten Wärmezufuhr die Temperatur bis zu einem höheren Grade θ_2, wo neben den zersetzten Bestandtheilen A und B keine merkliche Menge der Verbindung AB mehr vorhanden ist. Während des Temperaturintervalles von θ_1 bis θ_2 erfolgt die Zersetzung nicht gleichförmig, sie beginnt langsam und hört allmälig auf und erfolgt am massenhaftesten bei der mittleren Temperatur θ, welche wir deshalb die eigentliche Zersetzungstemperatur nennen können. Ist die Temperatur nicht bis θ_2 gesteigert, so bleibt ein Theil unzersetzt. Es ist also, wenn die Bestandtheile nicht entfernt werden, nicht möglich, durch noch so lange fortgesetztes Erhalten auf einer zwischen θ_1 und θ_2 gelegenen Temperatur die vollständige Zersetzung zu erreichen, sie bleibt unter diesen Umständen stets eine partielle Zersetzung.

Einen solchen Zersetzungsprocess nennt man nach Deville Dissociation. Anders verläuft derselbe, wenn man die Bestandtheile A und B entfernt, sei es durch Verflüchtigung oder Ausscheidung. Es kann dann bei jeder zwischen θ_1 und θ_2 liegenden Temperatur die Zersetzung vollendet werden, falls nur die zureichende Wärmemenge zugeführt wird.

Eine theoretische Erklärung dieses Vorganges auf Grund der später zu besprechenden kinetischen Gastheorie wurde zuerst vom Verfasser [1]) gegeben.

So wie nun bei den Kältemischungen die untere Temperaturgrenze nicht tiefer liegen kann als der Gefrierpunkt der entstandenen Lösung, so kann bei den Verbrennungen die obere Temperaturgrenze auf keinen Fall höher liegen als die höchste Verbindungs- resp. Zersetzungstemperatur (die obere Dissociationsgrenze). Ob dieselbe aber erreicht wird, das hängt auch noch von der Grösse der Verbrennungswärme und der specifischen Wärme der Verbrennungsproducte ab.

Es sei z. B. die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs im Sauerstoff zu berechnen. Aus §. 95 wissen wir, dass bei der Bildung von 9 g Wasserdampf bei der Verbrennung von 1 g Wasserstoff mit 8 g Sauerstoff 28796,5 Wärmeeinheiten entwickelt werden. Wenn wir nun annehmen, dass bis zu den höchsten Temperaturen die specifische Wärme des Wasserdampfes $= 0{,}4805$ bleibe, so ist der Wasserwerth der Verbrennungsproducte $= 9 \times 0{,}4805 = 0{,}3245$, mithin die

$$\text{Temperatur} = \frac{28796{,}5}{4{,}3245} = 6659^0\,\text{C}.$$

Diese Temperatur ist aber nur als theoretische obere Grenze zu betrachten. Sie wird nicht annähernd erreicht, weil schon bei erheblich tieferen Temperaturen der Wasserdampf in seine Bestandtheile zerfällt, also die Verbrennung nicht fortschreiten kann.

Verbrennt Wasserstoff in Luft, so müssen ausser den 9 g Wasserdampf auch noch 26,8 g Stickstoff mit erhitzt werden; dessen Wasser-

[1]) Pfaundler, Beiträge zur chemischen Statik. Pogg. Ann. **131**, 55 (1867).

werth ist 26,8 × 0,2438 = 7,1338. Mithin wird in diesem Falle die theoretische obere Grenze der Verbrennungstemperatur

$$= \frac{28796,5}{4,3245 + 7,1338} = 2513^0.$$

Messungen der wirklich erreichten Verbrennungstemperatur bei Gasgemischen hat Bunsen[1]) in folgender Weise angestellt. Er liess die Verbrennung in einem geschlossenen Gefässe vor sich gehen, welches mit einer durch ein belastetes Ventil bedeckten Oeffnung versehen war. Aus der geringsten Belastung, welche dem inneren Drucke im Moment der Verbindung eben noch widerstand, berechnete er die Grösse dieses Druckes und daraus mit Hülfe des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes die Verbrennungstemperatur, sowie den Betrag des unverbunden gebliebenen Antheiles.

Die aus Bunsen's Versuchen nach einer neuen Berechnung von Valerius abgeleiteten Verbrennungstemperaturen sind folgende:

Wasserstoff und reiner Sauerstoff . .	1789⁰
Wasserstoff an freier Luft	1254
Kohlenoxydgas „ „	1430
Aethylen „ „	1617

Für feste Brennstoffe theilen wir die nachfolgende Tabelle von Valerius mit:

Brennstoff	Verbrennungswärme	Verbrennungstemperatur mit reinem Sauerstoff	Verbrennungstemperatur mit der nothwendigen Luftmenge	Verbrennungstemperatur mit dem Doppelten der nothwendigen Luftmenge
Kohle	8080	10 227?	2729	1445
Coaks	6868	—	2393	1341
Holz, bei 120⁰ getrocknet	3616	—	2494	1291
Holz, gewöhnliches, mit 20 Proc. Wasser . . .	2756	—	1913	1102

Bei den technischen Feuerungen wird stets mehr Luft zugeführt, als zum Verbrennen theoretisch nothwendig wird; man nimmt das Doppelte der theoretischen Menge an. Für diesen Fall gelten dann die Zahlen der letzten Spalte.

100 **Die Verbrennungswärme in physiologischer Beziehung.** Die Temperatur des Blutes aller Thiere ist fast immer

[1]) Pogg. Ann. 131.

von der Temperatur des Mittels verschieden, in welchem sie leben. Die Thiere der Polarländer sind stets wärmer als das Eis, in den Aequatorialgegenden aber sind sie oft kälter als die heisse Luft, welche sie einathmen. Die Vögel haben nie die Temperatur der Luft, die Fische nie die Temperatur des Wassers, von welchem sie umgeben sind; der thierische Körper hat also seine eigenthümliche Wärme, er muss sie also auch fortwährend erzeugen können. Wir wollen nun der Reihe nach folgende Fragen näher untersuchen: 1) Welches ist die Temperatur des Thierkörpers? 2) Welches sind die Wärmequantitäten, welche er in einer gegebenen Zeit erzeugen kann? 3) Wodurch wird diese Wärme erzeugt?

Die innere Temperatur des menschlichen Körpers ist für alle Organe nahe dieselbe und kann durch ein kleines Thermometer gemessen werden, dessen Kugel man unter die Zunge bringt, worauf man den Mund schliesst, bis es nicht mehr steigt (siehe auch S. 41); diese Temperatur ist nahe bei 37° C. Alter und Klima, Gesundheit oder Krankheit können diese Temperatur nur unbedeutend ändern. John Davy hat auf seiner Reise von England nach der Insel Ceylon in dieser Beziehung eine Reihe merkwürdiger Beobachtungen gemacht. Indem er unter verschiedenen Breiten die Temperatur mehrerer Leute der Schiffsmannschaft bestimmte, fand er, dass sie in der heissen Zone allerdings etwas stieg; diese Temperaturzunahme war aber unbedeutend, sie betrug nicht ganz 1°. Davy bestimmte auch die Temperatur der Eingeborenen von Ceylon, der Hottentotten, der Neger auf Madagascar und Mozambique, der Albinos, der Malaien, der Buddhapriester, welche nur Gemüse, und der Vaidas, welche nur Fleisch essen. Alle diese Temperaturen waren nur wenig verschieden; die niedrigste von allen war die von zwei Hottentotten auf dem Cap der guten Hoffnung, sie betrug 35,8°; die höchste war die von zwei europäischen, zu Colombo geborenen Kindern, von denen das eine acht, das andere zwölf Jahre alt war, sie betrug 38,9°.

Die Tabelle (a. f. S.) enthält die Resultate der von Davy an Thieren angestellten Beobachtungen:

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass die Bluttemperatur der Vögel grösser ist, als die aller anderen Thiere; die Säugethiere nehmen den zweiten Rang ein. Bei diesen beiden Thierclassen ist die Bluttemperatur von jener der Umgebung unabhängig, bei den übrigen Thierclassen aber, den Amphibien, Fischen etc., ist die Temperatur des Körpers nur wenig von der Temperatur der Umgebung unterschieden.

Welches ist nun die Quelle der thierischen Wärme? Die Luft, welche wir einathmen, wird in derselben Weise verändert wie die Luft, welche zur Verbrennung gedient hat; der Sauerstoff der Luft wird zur Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff verbraucht, es findet also im Körper eine förmliche Verbrennung, wenn auch ohne Licht- und

Name der Thiere	Ihre Temperatur	Temperatur der Umgebung	Beobachtungsort
	Säugethiere:		
Affe	+ 39,7° C.	30° C.	Colombo
Gemeiner Hase	37,8	26,5	"
Tiger	37,2	26,5	"
Hund	39,0	26,5	Candy
Gemeine Katze	38,3	15	London
" "	38,9	26	Candy
Pferd (arabische Rasse) .	37,5	26	"
Ochse	38,9	Im Sommer	Edinburg
"	38,9	26	Candy
Elephant	37,5	26,7	Colombo
	Vögel:		
Habicht	37,2	25,3	Colombo
Papagei	41,1	24	Candy
Taube	42,1	15,5	London
Gemeines Huhn	42,5	4,5	Edinburg
" "	43,3	25,5	Colombo
Gans	41,7	25,5	"
	Kaltblütige Thiere:		
Schildkröte	28,9	26	Im Meere 2° 27′ n. Br.
Geometrische Schildkröte	16,9	16	Cap d. guten Hoffnung
Schlange	32,2	28,3	Colombo
Haifisch	25	23,7	Im Meere 8° 23′ n. Br.
Forelle	14,4	13,3	Edinburg
Auster	27,8	27,8	Colombo

Feuererscheinung, statt. Seit Lavoisier diese Entdeckung gemacht hatte, war die Quelle der thierischen Wärme kein Geheimniss mehr.

Durch die Nahrung werden dem Körper kohlenstoff- und wasserstoffreiche Verbindungen zugeführt, deren Oxydation dieselbe Wärme liefert, wie bei einer anderen Verbrennung.

Stellen wir darüber eine ungefähre Berechnung an:

Ein erwachsener, ungefähr 70 kg schwerer Mann führt pro Tag bei guter Ernährung ungefähr folgende Stoffe in seinen Körper ein [1]:

117 g eiweissartige Stoffe,
120 " Fett,
263 " Amylum oder Zucker,
2627 " Wasser,
19 " Salze,

dazu athmet er mit der Luft ein 713 g Sauerstoff.

[1]) Nach A. Fick.

Von diesen Stoffen werden Fett und Amylum (Zucker) bis auf einen kleinen Rest (etwa 4 g, welche an der Hautoberfläche abgeschieden werden), vollständig verbrannt, die Kohlensäure und ein Theil des Wasserdampfes durch die Lunge ausgeathmet, ein anderer Theil des Wassers durch die Haut und im Harn abgeschieden. Von den Eiweissstoffen gehen circa 30 g unzersetzt ab, der Rest wird ebenfalls theils verbrannt, theils in Form von stickstoffhaltigen Substanzen im Harn ausgeschieden. Nach Frankland sind die Verbrennungswärmen von Eiweiss 4300, von Fett 9000, von Amylum (Zucker) 4000 Wärmeeinheiten. Daraus berechnet man eine Wärmeproduction:

von	87 g	Eiweiss	374 100
„	116 „	Fett	1 044 000
„	263 „	Amylum	1 052 000
Summe		. .	2 470 100 g Calorien = 2470,1 kg-Calorien.

Würde diese Wärmemenge im Körper verbleiben, so würde sie denselben mindestens um 35° über seine Anfangstemperatur erwärmen. Sie reicht aus, um die täglichen Verluste an Wärme durch Leitung, Strahlung und Wasserverdunstung und durch Arbeitsleistung zu decken. Messungen über diese Verluste sind von Physikern und Physiologen angestellt worden und verweisen wir diesbezüglich auf die Lehrbücher der Physiologie.

Es ist klar, dass diese Verluste in kalten Klimaten viel bedeutender sein müssen, als in heissen. Um diesen Unterschied auszugleichen, trägt der Mensch in der kalten Zone nicht nur wärmer haltende Kleider, die den Verlust vermindern, sondern er nimmt auch reichlichere Nahrung, insbesondere mehr Kohlenhydrate (Fett, Alkohol etc.) zu sich, während sich der Bewohner der heissen Zone mit spärlicherer Kleidung und Nahrung im Gleichgewichte zu erhalten vermag.

Wärmeentwickelung bei Bildung von Chlorverbindungen. Nicht allein in Sauerstoff, auch in Chlorgas können Verbrennungen, d. h. Verbindungen mit Licht- und lebhafter Wärmeentwickelung, vor sich gehen. Die bei der Bildung von Chlorverbindungen frei werdende Wärme hat Andrews in ähnlicher Weise bestimmt, wie die Verbrennungswärme. In Betreff der Anordnung des Versuches auf die Originalabhandlung verweisend[1]), wollen wir hier nur die Resultate derselben anführen (siehe Tabelle a. f. S.). 101

Mit demselben Calorimeter, welches gedient hatte, um die Verbrennungswärme gasförmiger Körper zu bestimmen, ermittelten Favre und Silbermann auch die bei der Verbindung von Wasserstoff und Chlor frei werdende Wärme. Sie fanden, dass die Wärme, welche bei

[1]) Pogg. Ann. 75.

Name der Substanz	Wärmeeinheiten, welche entwickelt werden durch die Verbindung	
	von 1 g Substanz mit Chlor	der Substanz mit 1 g Chlor
Kalium	2655	2943
Zinn	1079	897
Antimon	707	860
Zink	1529	1427
Kupfer	961	859
Eisen	1745	921

Verbindung von 1 g Wasserstoffgas mit 35,5 g Chlorgas zu Chlorwasserstoffsäure entwickelt wird,

23 684 Wärmeeinheiten

beträgt. Auf indirectem Wege, nach einer Methode, welche in einem der nächsten Paragraphen besprochen werden soll, fanden Favre und Silbermann, dass die Wärmeentwickelung bei Verbindung von 1 g

Zink	mit Chlor	1547	(zu wasserfreien Chlorüren)
Kupfer	„ „	923	
Eisen	„ „	1775	
Silber	„ „	322	
Kalium	„ „	2588	
Natrium	„ „	4123	

Wärmeeinheiten beträgt.

102 **Wärmewirkungen chemischer Vorgänge in tropfbaren Flüssigkeiten.** Zahllos und mannigfaltig sind die chemischen Vorgänge, welche sich zwischen tropfbaren Flüssigkeiten unter sich, sowie zwischen festen und flüssigen Körpern, endlich zwischen tropfbaren Flüssigkeiten und Gasen abspielen können und bei welchen Wärme verbraucht oder erzeugt wird. Die vorzüglichsten darunter sind folgende:

I. Tropfbare Flüssigkeiten unter sich: Verbindungen gelöster Säuren mit gelösten Basen (Neutralisationswärmen), Mischung indifferenter Flüssigkeiten unter sich (Mischungswärmen), Verdünnung flüssiger oder gelöster Säuren, Basen oder Salze mit Wasser (Verdünnungswärmen) etc.

II. Feste und tropfbarflüssige Körper: Lösung fester Oxyde, Säuren, Salze in Wasser (Lösungswärmen), Fällung eines Oxydes oder Metalles durch Auflösung eines anderen Oxydes oder Metalles (Substitutionswärmen), Wechselzersetzungen zwischen gelösten und festen Salzen (Umsetzungswärmen) etc.

III. Gase und tropfbarflüssige Körper: Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten (Absorptionswärmen), Gasentwickelung durch Wechselwirkung zweier Flüssigkeiten.

IV. Feste, flüssige und gasförmige Körper: z. B. Gasentwickelung bei Einwirkung einer Säure auf ein kohlensaures Salz, Entwickelung von Wasserstoff durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf metallisches Zink etc.

Die Wärmetönung bei chemischen Vorgängen in Flüssigkeiten ist am ausführlichsten zuerst von Favre und Silbermann, dann von Thomsen in Kopenhagen und von Berthelot in Paris untersucht worden. Die von diesen und anderen Physikern gesammelten Beobachtungsresultate haben bereits einen solchen Umfang erreicht, dass wir nicht daran denken können, sie hier ausführlich mitzutheilen. Wir wollen daher nur die angewandten Methoden besprechen und nach Anführung einiger Beispiele einen Auszug aus den Resultaten geben.

Favre und Silbermann[1]) bedienten sich des im §. 76 beschriebenen Quecksilbercalorimeters. Die chemischen Processe wurden in passenden Gefässen innerhalb der Muffel *m* (Fig. 197, S. 340) eingeleitet und aus dem Gange des Quecksilbers in der Capillarröhre die abgegebene (oder aufgenommene) Wärmemenge ebenso abgeleitet, wie bei der Bestimmung der specifischen Wärme beschrieben wurde.

Man hat diese Methode später wieder verlassen und ist zum gewöhnlichen Wassercalorimeter zurückgekehrt, welches grössere Sicherheit gewährt.

Thomsen benutzt zu Mischungsversuchen von Flüssigkeiten zwei über einander stehende, durch Röhre mit Hahn verbundene dünnwandige Platingefässe, von denen das untere als Calorimeter dient.

Die beiden zu mischenden Flüssigkeiten kommen in gewogenen Mengen in die beiden Gefässe, ihre Anfangstemperatur wird gemessen und dann der Hahn geöffnet. Nach der Vermischung wird wiederum die Temperatur bestimmt. Da die Verbindungsröhre mit dem Hahn zu Fehlern Anlass geben kann, so verfährt man besser so, dass man die eine Flüssigkeit in ein gewöhnlich ausgerüstetes Calorimeter, wie wir es im §. 72 beschrieben haben, welches jedoch aus einem unangreifbaren Metalle hergestellt sein muss, einfüllt, die andere Flüssigkeit in ein daneben stehendes, passendes Glasgefäss giebt, welches fast ganz damit erfüllt wird. Nach Herstellung gleicher Anfangstemperaturen und genauer Messung derselben giesst man rasch die zweite Flüssigkeit zur ersten, rührt um, und notirt die wieder constant gewordene Temperatur des Gemisches. Unter passenden Vorsichtsmaassregeln — Vermeidung grosser Temperaturüberschüsse, Anwendung genügend grosser Mengen etc. — werden die Correctionen wegen des

[1]) Ann. de chim. et de physique, Sér. III, Tom. 36, 37.

Einflusses der Umgebung entbehrlich; im anderen Falle muss nach den in §§. 73 und 74 beschriebenen Methoden verfahren werden.

Die Mengen der Flüssigkeiten werden durch Wägungen ermittelt.

Hat man so die stattgehabte Temperaturerhöhung gemessen, so muss man noch die specifische Wärme des entstandenen Gemisches kennen oder bestimmen, um die Wärmemenge zu berechnen.

Ist P das Gewicht der einen, P' das der anderen Flüssigkeit,
„ W der Wasserwerth des Calorimetergefässes sammt Rührer und Thermometer,
„ t die Anfangs-, t' die Endtemperatur,
„ c die specifische Wärme des Gemisches (die mittlere zwischen t und t'),

so ist die Verbindungswärme (Wärmetönung) bei t^0

$$q = [(P + P')\, c + W]\, (t' - t),$$

denn dies ist die Wärmemenge, welche man dem entstandenen Körper und dem Calorimeter entziehen müsste, um Alles auf die Anfangstemperatur t zurückzubringen. Ist die specifische Wärme des Gemisches noch nicht bekannt, so lässt sie sich manchmal aus den Bestandtheilen annähernd berechnen; besser bestimmt man sie direct nach dem Mischungsversuche in demselben Calorimeter, indem man zuerst ungefähr auf t abkühlt und dann durch Eintauchen erhitzter Körper bekannter specifischer Wärme nach §. 72 verfährt.

Ist eine der zu mischenden Flüssigkeiten zu flüchtig oder zu hygroskopisch, um sie offen anwenden zu können, und benöthigt man nur geringe Mengen derselben, so füllt man sie zweckmässig in eine dünnwandige Glaskugel, die man zuschmilzt und nach dem Wägen in die andere Flüssigkeit im Calorimeter versenkt. Nach mehrstündigem Verweilen bei constanter Temperatur und Umrühren kann man annehmen, dass beide Flüssigkeiten hinlänglich nahe gleiche Temperatur angenommen haben. Man zerbricht dann die Glaskugel, vermischt rasch mittelst Rührers oder Thermometer und liest wieder ab. Der Wasserwerth der Glasscherben ist dann mitzurechnen.

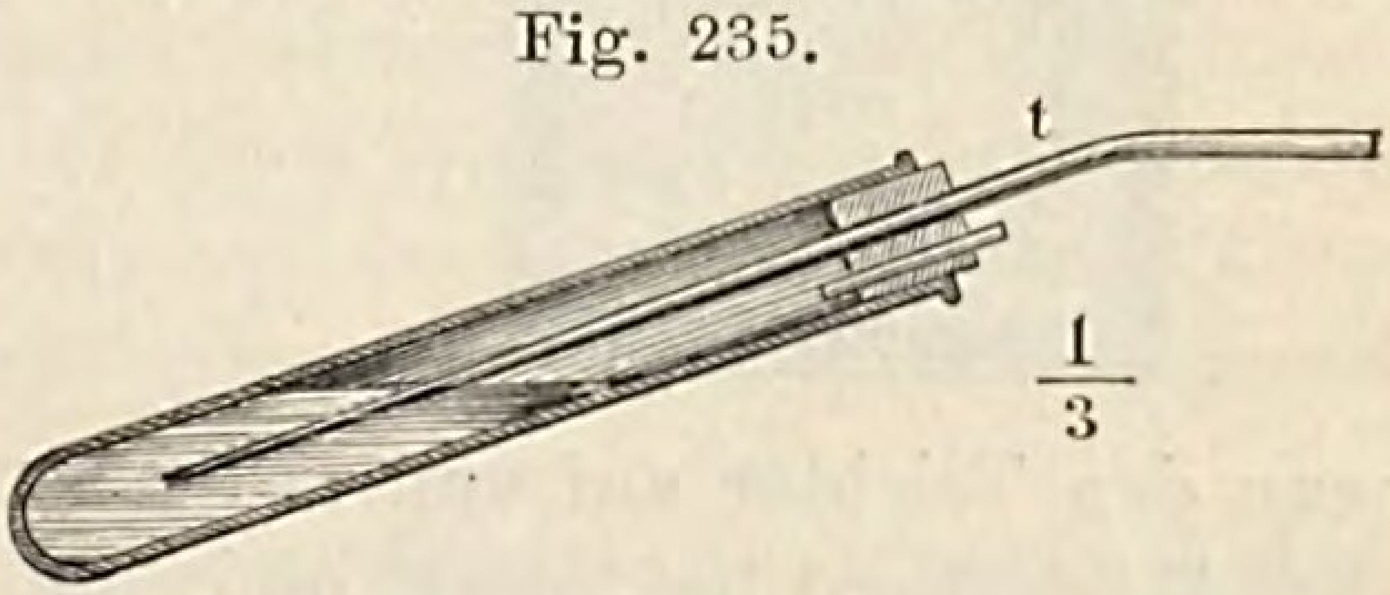
Ganz ähnlich verfährt man bei der Bestimmung der Lösungswärmen fester Körper. Die lösende Flüssigkeit kommt ins Calorimeter, der zu lösende Körper wird möglichst fein gepulvert und gesiebt in eine Eprouvette gefüllt, diese gewogen und verschlossen in ein Wasserbad mit constanter Temperatur versenkt. Man muss lange warten, bis man annehmen darf, dass die gepulverten Substanzen die Temperatur der Umgebung angenommen haben. Nach Ablesung der Anfangstemperatur entleert man die Eprouvette ins Calorimeter und rührt so lange, bis Alles gelöst ist, worauf die Endtemperatur abgelesen und, falls die Lösung längere Zeit erfordert hat, in derselben Weise corrigirt wird, wie bei einer Bestimmung der specifischen Wärme. Durch neuerliches Wägen der Eprouvette erfährt man das Gewicht der über-

führten Substanz. Die Rechnung wird wie oben ausgeführt. Wenn der feste Körper nicht dieselbe Anfangstemperatur hatte, wie die lösende Flüssigkeit, so muss natürlich jene Wärmemenge ab- oder zugerechnet werden, welche nöthig wäre, um dieselbe Anfangstemperatur herzustellen, wozu eine wenigstens angenäherte Kenntniss der specifischen Wärme der Körper erforderlich ist.

Nicht immer ist es thunlich, die ganze Wassermenge des Calorimeters an der Reaction Theil nehmen zu lassen; manchmal ist überhaupt nöthig, das Wasser ganz von der Berührung der reagirenden Substanzen fern zu halten. In diesem Falle setzt man in das Calorimeter ein kleines cylindrisches Gefäss aus Platinblech, dessen Mündung die Wasserfläche etwas überragt und durch einen passenden Deckel oder Kork verschliessbar ist. In diesem kleinen Gefässe lässt man die Reaction vor sich gehen und wartet entweder mit der Ablesung der Endtemperatur, bis alle Wärme ins Gleichgewicht der Temperatur gekommen ist, oder, da dies oft zu lange dauern würde, man bestimmt die nur wenig höhere Endtemperatur im Inneren des kleinen Gefässes abgesondert und bringt ihretwegen eine Correction an. Da dieses Verfahren stets weniger genau ist, so wird man versuchen, es durch ein indirectes Verfahren, wovon später gesprochen werden soll, zu ersetzen.

Am schwierigsten sind jene Versuche, bei welchen Gase absorbirt oder in Freiheit gesetzt werden. Favre und Silbermann leiteten einfach das zu absorbirende Gas in die Flüssigkeit, welche sich in der Muffel des Quecksilbercalorimeters befand (Fig. 235). Bei sehr rascher und vollständiger Absorption ist auch ein ähnliches Verfahren bei Anwendung des Wassercalorimeters anwendbar. Die Menge des aufgenommenen Gases wird entweder durch eine nachträgliche chemische Analyse, oder durch Wägung der Gewichtszunahme, oder durch Messung des Volums vor dem Zuführen ermittelt. Letztere Methode ist umständlich und nicht anwendbar, wenn nicht vollkommene Absorption erfolgt, die zweite wegen des Verdampfens der Flüssigkeit ungenau; die erste Methode ist deshalb bei Weitem vorzuziehen. Aber auch dann ist ein Entweichen unabsorbirten Gases möglichst zu vermeiden, da hierdurch die Verdampfung befördert und damit ein Wärmeverlust herbeigeführt wird, der durch die Correctionsmethode nicht compensirt wird. Der Verfasser hat in solchen Fällen mit Erfolg eine einfache Vorrichtung (Fig. 236, a. f. S.) angewendet, welche zugleich als Rührer und als Zuführungsröhre dient.

Fig. 235.



$\frac{1}{3}$

C ist das gefüllte Calorimeter sammt Umhüllung und Thermometer. Man taucht in dasselbe eine sehr dünne Glasröhre *ab*, welche

unten in einen halbkugelförmigen Trichter von sehr dünnem Glase übergeht. Bei b ist dann noch das Glasröhrchen bc angelöthet. R ist die Zuführungsröhre für das Gas, welche mittelst des Quetschhahnes Q geschlossen werden kann. Der Kork S dient zum Anfassen der Röhre, ohne dass sie dabei merklich erwärmt wird. Das eintretende Gas wird beim Austritt aus der Spitze c zum grössten Theile sofort absorbirt. Der übrige Theil sammelt sich in dem Raume G und wird ebenfalls allmälig absorbirt. Man regulirt nun den Zufluss derartig, dass nie Gas unter dem Trichterrande entweichen kann. Gleichzeitig bewegt

Fig. 236.

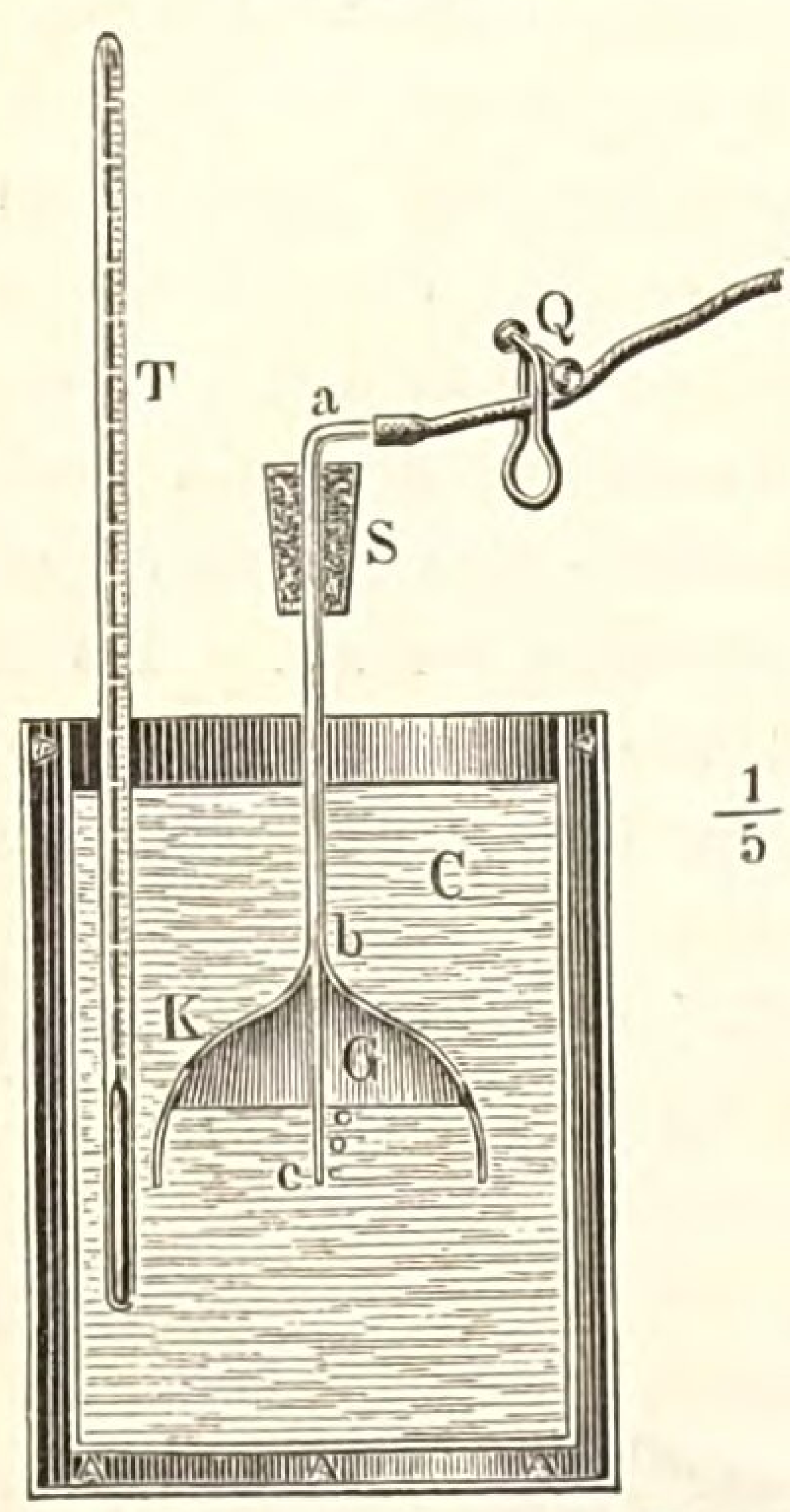
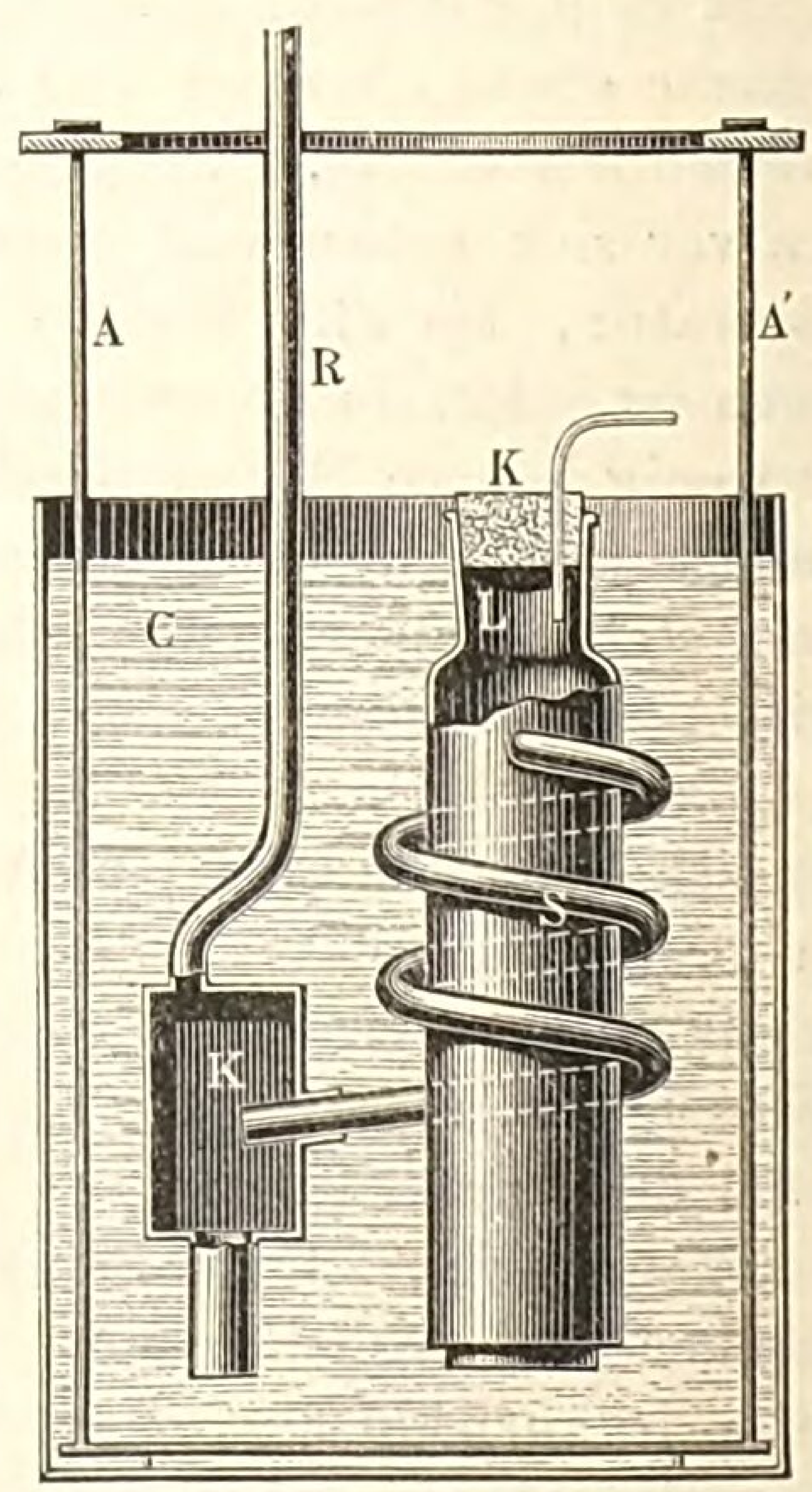


Fig. 237.



man den Trichter auf und ab, was die Absorption befördert und die Temperatur ausgleicht. Es liessen sich natürlich viele andere Vorrichtungen zu diesem Zwecke construiren, welche aber kaum einen so geringen Wasserwerth besitzen werden, wie der beschriebene.

Wenn bei einer Reaction ein Gas entbunden wird, so muss man dafür sorgen, dass es vor dem Entweichen die Temperatur des Calorimeters annimmt und nicht zu einer Verdampfung des Calorimeterwassers Anlass giebt. Berthelot beschrieb zu diesem Zwecke die Vorrichtung Fig. 237. L ist ein cylindrisches Gefäss, welches der Autor Laboratorium nennt. Es wird mittelst eines Korkes verschlossen, welcher je nach Bedarf Bohrungen für Thermometer etc. enthält; S ist eine in das Gefäss oben einmündende Spiralröhre, welche nach abwärts in die Kammer K und von dort in die Röhre R führt. Dieser ganze Theil ist aus Platin und in das Wasser des Calorimeters versenkt. AA' ist der Rührapparat. Die in L frei werdenden Gase geben auf dem Wege durch die Spirale ihre höhere Temperatur ab; allfällig mit-

gerissene oder verdampfte Flüssigkeit wird, wenigstens grösstentheils, in *K* condensirt. Da die einzelnen Partien des Gases bei verschiedenen Temperaturen entweichen, so muss für dieselbe das Mittel der Anfangs- und Endtemperatur genommen werden. Auf jeden Fall sind diese Bestimmungen schwieriger und ungenauer als jene, bei welchen keine Gasentbindung stattfindet.

Ganz besonders gut eignet sich das Eiscalorimeter von Bunsen (§. 70) zu den besprochenen Messungen. Um Mischungswärmen, Lösungswärmen etc. bei 0^0 mit demselben zu bestimmen, hat man nur dafür zu sorgen, dass die einwirkenden Substanzen mit der Temperatur 0^0 eingeführt werden, oder, noch besser, dass sie bis zur vollständigen Annahme dieser Temperatur unvermischt im Inneren des Apparates verweilen und dann erst ihre Reaction eingeleitet wird. Es lässt sich dies durch verschiedene Kunstgriffe erreichen, z. B. durch Einschliessen der einen Flüssigkeit in dünne Glaskügelchen, die man nachher zerbricht, Einhängen fester Körper in Körbchen, die man erst später in die Flüssigkeit versenkt etc. Es ist aber natürlich auch ausführbar, die Substanzen mit höherer Temperatur als 0^0 einzuführen, wenn man ihre specifische Wärme kennt, um die nöthige Correction anbringen zu können.

Ist die frei werdende Wärme sehr gross, so muss man durch Verkleinerung der angewandten Mengen oder dadurch abhelfen, dass man das eingesaugte Quecksilber wägt. Bei Kältemischungen hat der Verfasser mit Erfolg ein Compensationsverfahren angewendet, indem er gleichzeitig mit dem Kältegemisch einen erhitzten Körper bekannter specifischer Wärme einführte, so dass nur der Ueberschuss der Wärmeabsorption in der Capillarröhre des Instrumentes gemessen zu werden brauchte.

Besonders bequem gestaltet sich in dem Bunsen'schen Calorimeter die Bestimmung der Lösungswärme bei der Entstehung bei 0^0 gesättigter Lösungen. In diesem Falle giebt man einen beliebigen ungewogenen Ueberschuss des zu lösenden Körpers in das Calorimeter hinein und fügt, nachdem der Stand des Quecksilbers constant geworden, eine gewogene oder gemessene Menge Wassers von 0^0 oder von bekannter Temperatur hinzu. Der nicht gelöste Antheil bleibt nämlich wirkungslos, da er nach wie vor die Temperatur 0^0 behält. Es ist also nicht einmal nöthig, die specifische Wärme der gesättigten Lösung zu kennen; nur deren Gehalt muss bekannt sein.

Bezüglich der üblichen Bezeichnungen ist noch Folgendes zu bemerken. Wenn ein fester oder flüssiger Körper in steigenden Mengen von Wasser gelöst wird, so nähert sich die gesammte Wärmetönung einer Grenze, so zwar, dass endlich weiterer Zusatz von Wasser keine merkliche weitere Wärmetönung herbeiführt. Natürlich ändert sich dagegen die Temperatur der Mischung.

Jede Wassermenge, welche diese Grenze erreicht oder übersteigt,

wird in der Thermochemie einfach mit aq. (= aqua, Wasser) bezeichnet. Die Ausdrücke HCl aq., NaOH aq. bedeuten also Lösungen von einem Molecül in Grammen Salzsäure bezw. Natron in so viel Wasser, dass weitere Verdünnung derselben keine Wärme mehr entwickelt. Die Symbole (HCl aq.) und (NaOH aq.) bedeuten die Energieinhalte dieser Lösungen; (NaCl aq.) bedeutet ebenso den Energieinhalt einer derartigen Lösung von Kochsalz.

Das Symbol (NaCl) — (NaCl aq.) bedeutet demnach die moleculare Lösungswärme des festen Kochsalzes in Wasser. Die Energiegleichung:

$$(HCl\,aq.) + (NaOH\,aq.) - (NaCl\,aq.) = 13\,700$$

sagt, dass beim Mischen der hinlänglich verdünnten Salzsäure mit eben solcher Natronlauge eine Wärmemenge von 13 700 g Calorien frei wird. Diese Zahl heisst die (moleculare) Neutralisationswärme.

103 **Wärmetönung beim Mischen von Schwefelsäure mit Wasser oder Schnee.** Da wir unmöglich alle Methoden zur Bestimmung der Wärmewirkungen chemischer Vorgänge in tropfbaren Flüssigkeiten hier besprechen können, so wollen wir ein paar charakteristische Beispiele einer derartigen Untersuchung mittheilen und wählen dazu zunächst die von vielen Physikern (Abria, Hess, Graham, Favre, Silbermann, Quaillard, J. Thomsen, Marignac, Pickering) gemessene Wärmetönung bei der Vermischung der concentrirten Schwefelsäure und Wasser. Die hier mitgetheilten Zahlen sind die vom Verfasser[1]) erhaltenen.

I. Aufgabe. Es sind die Wärmemengen zu bestimmen, die frei werden, wenn 1 Molecül (in Grammen) Schwefelsäuremonohydrat, SH_2O_4, mit 1, 2, 3 u. s. f. Molecülen Wasser, H_2O, gemischt wird.

Nennen wir diese Wärmemengen w_1, w_2, w_3 . . . Wollte man dieselben direct durch Mischen von 1 Molecül (98 g) SH_2O_4 mit 1, 2, 3 Molecülen (18, 36, 54 g) H_2O bestimmen, so würde dies an der zu heftigen Reaction und zu grossen Temperaturerhöhung scheitern. Man schlägt daher folgenden indirecten Weg ein. Man mischt einmal SH_2O_4 mit einer recht grossen Anzahl Molecülen H_2O, so dass eine Mischung von der Zusammensetzung $SH_2O_4 + n\,H_2O$ entsteht, wo n zwischen 100 und 200 beträgt. Die bei dieser Mischung entwickelte Wärme, welche sich leicht messen lässt, sei w_n. Würde man nun ein zweites Mal diese nämliche Mischung unter zwei Operationen nach einander vornehmen, indem man zuerst SH_2O_4 mit H_2O, dann die Mischung

[1]) Pfaundler, Wiener Akad. Ber. 71, 155 (1875). Obwohl die vom Verfasser erhaltenen Zahlenwerthe nicht unbedeutend von denen Thomsen's differiren, glaubt er dieselben doch im Wesentlichen aufrecht erhalten zu müssen.

mit $(n - 1)\ H_2O$ mischt, so würden die zwei auf einander folgenden Wärmeentwickelungen ebenfalls die Summe w_n geben. Nennen wir die Wärmeentwickelung, welche der Reaction

$$SH_2O_4 . H_2O + (n - 1)\ H_2O = SH_2O_4 + n\ H_2O$$

entspricht, w', so ist also offenbar

$$w_1 + w' = w_n, \quad \text{also} \quad w_1 = w_n - w'.$$

Man hat also nur w_n und w' zu messen; ihre Differenz giebt das gesuchte w_1. Ebenso bei den anderen Hydraten. Mit anderen Worten, statt die Wärmeentwickelungen der Reactionen:

$$\begin{array}{ll} SH_2O_4 + H_2O = SH_2O_4 . H_2O & (w_1) \\ SH_2O_4 + 2\ H_2O = SH_2O_4 . 2\ H_2O & (w_2) \\ SH_2O_4 + 3\ H_2O = SH_2O_4 . 3\ H_2O & (w_3) \text{ u. s. f.} \end{array}$$

zu messen, bestimmt man die der Reactionen

$$\begin{array}{ll} SH_2O_4 + n\ H_2O = SH_2O_4 . n\ H_2O & (w_n) \\ SH_2O_4 . H_2O + (n-1)\ H_2O = SH_2O_4 . n\ H_2O & (w') \\ SH_2O_4 . 2\ H_2O + (n-2)\ H_2O = SH_2O_4 . n\ H_2O & (w'') \\ SH_2O_4 . 3\ H_2O + (n-3)\ H_2O = SH_2O_4 . n\ H_2O & (w''') \text{ u. s. f.} \end{array}$$

und hat dann

$$\begin{array}{l} w_1 = w_n - w' \\ w_2 = w_n - w'' \\ w_3 = w_n - w''' \text{ u. s. f.} \end{array}$$

Es gewährt dies ausserdem noch den Vortheil, dass man nur eine einzige specifische Wärme, nämlich die des stets gleich zusammengesetzten schliesslichen Gemisches, $SH_2O_4 . n\ H_2O$, zu bestimmen braucht.

Bei den Messungen des Verfassers war $n = 119$. Das Verfahren stellt sich beispielsweise folgendermaassen dar:

Bestimmung von w_n: 140,488 g (auf luftleeren Raum bezogen) Schwefelsäuremonohydrat wurden in eine dünne Glaskugel eingeschmolzen, welche 4,351 g wog. Diese Glaskugel wurde in ein Calorimeter versenkt, welches mit der berechneten Menge Wassers, nämlich (im luftleeren Raume) 3071,297 g, gefüllt war. Nach dem Ausgleich der Temperatur gab die Ablesung am Thermometer nach Anbringung aller Correctionen 6,10°. Nun wurde die Kugel zerbrochen, die Flüssigkeit gemischt und die wieder constant gewordene, corrigirte Endtemperatur 14,13° erhalten. Der Temperaturanstieg betrug demnach 8,16°. Die specifische Wärme der entstandenen Flüssigkeit wurde im Mittel aus vielen Versuchen = 0,966 gefunden; diese Zahl multiplicirt mit der Masse der Flüssigkeit, mehr den Wasserwerthen von Calorimetergefäss, Rührer, Glas und Thermometer gab den Gesammtwasserwerth = 3116,014, durch dessen Multiplication mit 8,16 die ganze ent-

wickelte Wärmemenge = 25426,674 erhalten wird. Dividirt man dieselbe durch die Anzahl Gramme der angewandten Säure, so erhält man die Wärmeentwickelung pro Gramm 180,99. Das 98fache dieser Zahl, nämlich 17737, ist demnach die Verbindungswärme von 1 Molecül SH_2O_4 mit 119 $H_2O = w_n$. Aus vielen solchen Versuchen wurde für w_n im Mittel 17690 erhalten.

Bestimmung von w': 25,668 g $SH_2O_4 . H_2O$ wurden in ganz ähnlicher Weise mit 470,233 g Wasser gemischt; diese Wassermenge reichte gerade hin, um dieselbe Endmischung von der Zusammensetzung $SH_2O_4 . 119 H_2O$ zu geben. Die Anfangstemperatur war 13,53°, die Endtemperatur 18,52°, der Anstieg also = 4,99°, der Gesammtwasserwerth = 484,171, woraus die Wärmeentwickelung pro Gramm der angewandten Säure = 94,125 sich ergiebt. Dies mit dem Moleculargewicht 116 multiplicirt, giebt die Wärmeentwickelung pro Molecül = 10918,5. Im Mittel aus mehreren Versuchen wurde erhalten:

$$w' = 10914.$$

Berechnung von w_1: Man bekommt nun $w_1 = w_n - w' = 17690 - 10914 = 6776$ als die Wärmemenge, welche entwickelt wird, wenn ein Molecül (98 g) Schwefelsäuremonohydrat sich mit 1 Molecül (18 g) Wasser zu Schwefelsäurebihydrat verbindet.

Nach derselben Methode wurden für die übrigen Mischungsverhältnisse die in der folgenden Tabelle aufgeführten Werthe erhalten:

Anzahl der auf 1 Molecül Monohydrat zugemischten Mol. Wasser	Entwickelte Wärmemenge nach			Molecularwärme der entstandenen Mischung	Temperaturerhöhung berechnet	
	Favre und Quaillard	J. Thomsen	Pfaundler		ohne Rücksicht auf die Zunahme der spec. Wärme	mit Rücksicht auf die Zunahme der spec. Wärme
½	3544	—	3666	41,2	89,0°	82
1	6507	6272	6776	50,5	134,2	127
1½	—	—	8680	57,4	151,2	145
2	9751	9364	9998	63,1	158,4	152
2½	—	—	10955	70,5	155,4	149
3	11593	11108	11785	76,8	153,3	145
4	12750	—	12858	92,7	138,7	133
5	13642	13082	13652	108,4		
6	14396	—	14395			
119	—	—	17690			

II. Aufgabe. Es sind die Temperaturerhöhungen zu berechnen, welche entstehen, indem Schwefelsäure mit Wasser gemischt wird.

Um diese Aufgabe zu lösen, muss man die specifischen Wärmen der Schwefelsäurehydrate bestimmen; aus ihnen berechnet man die Molecularwärmen durch Multiplication mit dem Moleculargewicht und indem man dann die bei einer Mischung auftretende Verbindungswärme pro Molecül durch die Molecularwärme dividirt, erhält man die Temperaturerhöhung. Z. B. fand der Verfasser für die specifische Wärme des Bihydrats $SH_2O_4 \cdot H_2O$ den Werth 0,435.

Mithin ist die Molecularwärme . . . $= 116 \times 0{,}435 = 50{,}5$.

Die Temperaturerhöhung ergiebt sich also $= \frac{6776}{50{,}5} = 134{,}2^0$.

Eine noch genauere Zahl wird erhalten, wenn man die Zunahme der specifischen Wärme bis zu dieser Temperatur berücksichtigt, man erhält dann den kleineren Werth 127^0; die obige Tabelle enthält in den letzten Spalten die so berechneten Molecularwärmen und Temperaturen. Man ersieht, dass beim Zumischen von ungefähr 2 Molecülen H_2O die Temperaturerhöhung am grössten ist (das Maximum liegt bei 1,84 Molecülen zugemischten Wassers und beträgt 159^0). Das Gemisch erhitzt sich also am meisten beim Mischen von 1 Gewichtstheil Monohydrat mit 0,338 Theilen Wasser.

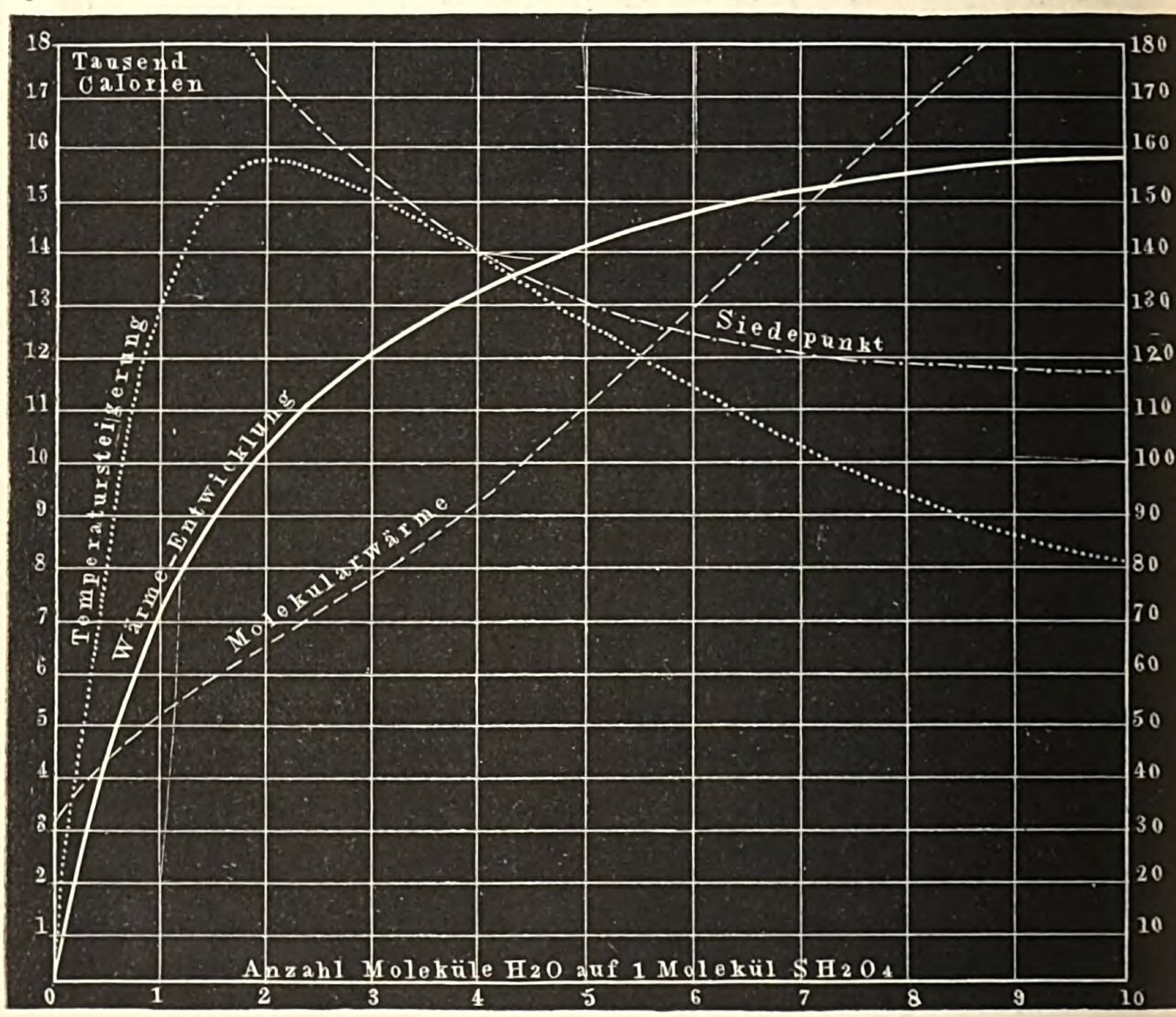
Dennoch verläuft nicht gerade diese Mischung am meisten stürmisch. Dies geschieht vielmehr beim Zumischen von vier Molecülen Wassers, wobei der Siedepunkt des entstandenen Gemisches erreicht werden kann.

Den Zusammenhang dieser Beziehungen mag das beistehende Curvensystem klarlegen (Fig. 238, a. f. S.). Die ausgezogene Curve stellt die Wärmemengen dar, welche durch Zumischen von 1, 2, 3 . . . bis 10 Molecülen Wasser zu 1 Molecül Schwefelsäuremonohydrat frei werden. Die gestrichelte Curve, deren Ordinatenmaassstab am rechtsseitigen Rande angeschrieben ist, giebt die Molecularwärmen der entstandenen Gemische. Die punktirte Curve giebt nach demselben Maassstabe die Temperaturerhöhungen. Die abwechselnd gestrichelte und punktirte Curve endlich giebt die Siedepunkte der entstandenen Gemische bei 760 mm Druck nach den Bestimmungen, welche L. Hämmerle im Laboratorium des Verfassers ausgeführt hat[1]). Man sieht, dass sich die Temperatur- und die Siedepunktscurve beim Abscissenpunkte 4 sehr nahe kommen. Wenn also die Flüssigkeiten vor der Mischung mehr als 0^0 besitzen, oder der Siedepunkt in Folge tiefen Barometerstandes merklich niedriger ist, so erreicht die Mischung die Siedetemperatur, oder würde sie sogar übersteigen, was natürlich zu stürmischem Sieden Anlass geben muss.

[1]) Sitzungsber. d. Wien. Akad., Bd. LIX.

Da nun beim Mischen von Monohydrat mit Wasser stets an vielen Stellen vorübergehend die zu dieser Siedeerscheinung günstigste Mischung entstehen muss, so erklärt sich das zischende und knatternde Geräusch, welches davon kommt, dass die entstandenen Dampfblasen

Fig. 238.



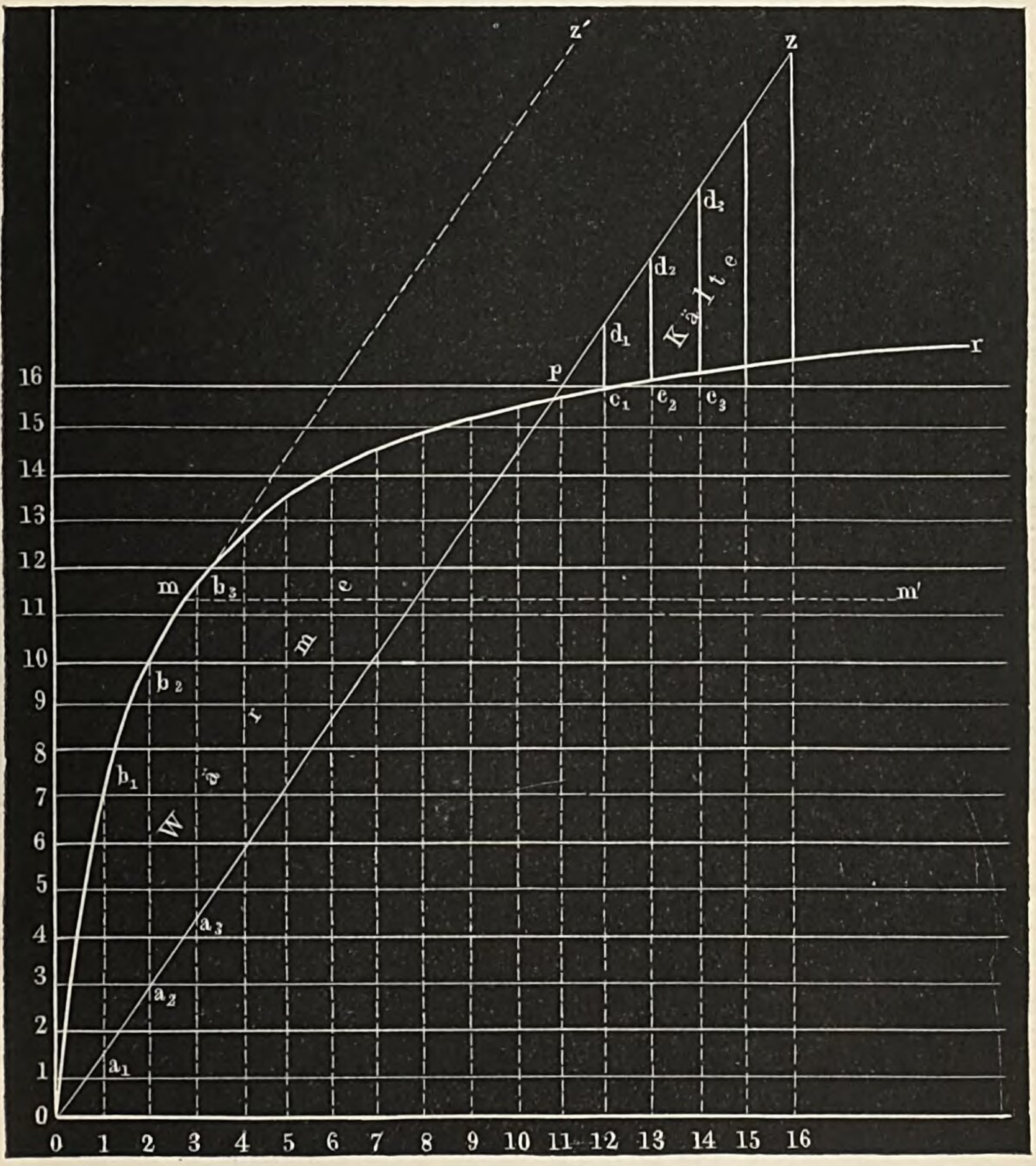
an den kälteren Stellen rasch wieder absorbirt werden. Es ist dieselbe Ursache, warum glühende Körper beim Eintauchen in Wasser Zischen erregen. Um Schaden zu vermeiden, muss man deshalb stets die concentrirte Säure in dünnem Strahl ins Wasser und nicht umgekehrt das Wasser zur Säure giessen, da sonst letztere herumgeschleudert werden könnte.

III. Aufgabe: Es sind die Wärmemengen zu berechnen, die entwickelt oder absorbirt werden, wenn 1 Molecül Schwefelsäuremonohydrat mit 1, 2, 3 . . . Molecülen Schnee (Eis) gemischt wird.

Die ausgezogene Curve *ompr*, Fig. 239, stelle wiederum durch ihre Ordinaten die Wärmemengen vor, welche beim Mischen von 1 Molecül SH_2O_4 mit 1, 2, 3 . . . *n* Molecülen Wasser entwickelt werden. Beim Schmelzen von 1 Molecül Eis werden $18 \times 80 = 1440$

Wärmeeinheiten absorbirt. Mischt man also zu 1 Molecül SH_2O_4 1, 2, 3 . . . *n* Molecüle Eis, so kommen von den jeweiligen Wärmemengen, die entwickelt würden, wenn es Wasser wäre, die Wärme-

Fig. 239.



mengen 1440, 2×1440, 3×1440, $1440 . n$, welche absorbirt werden, in Abzug.

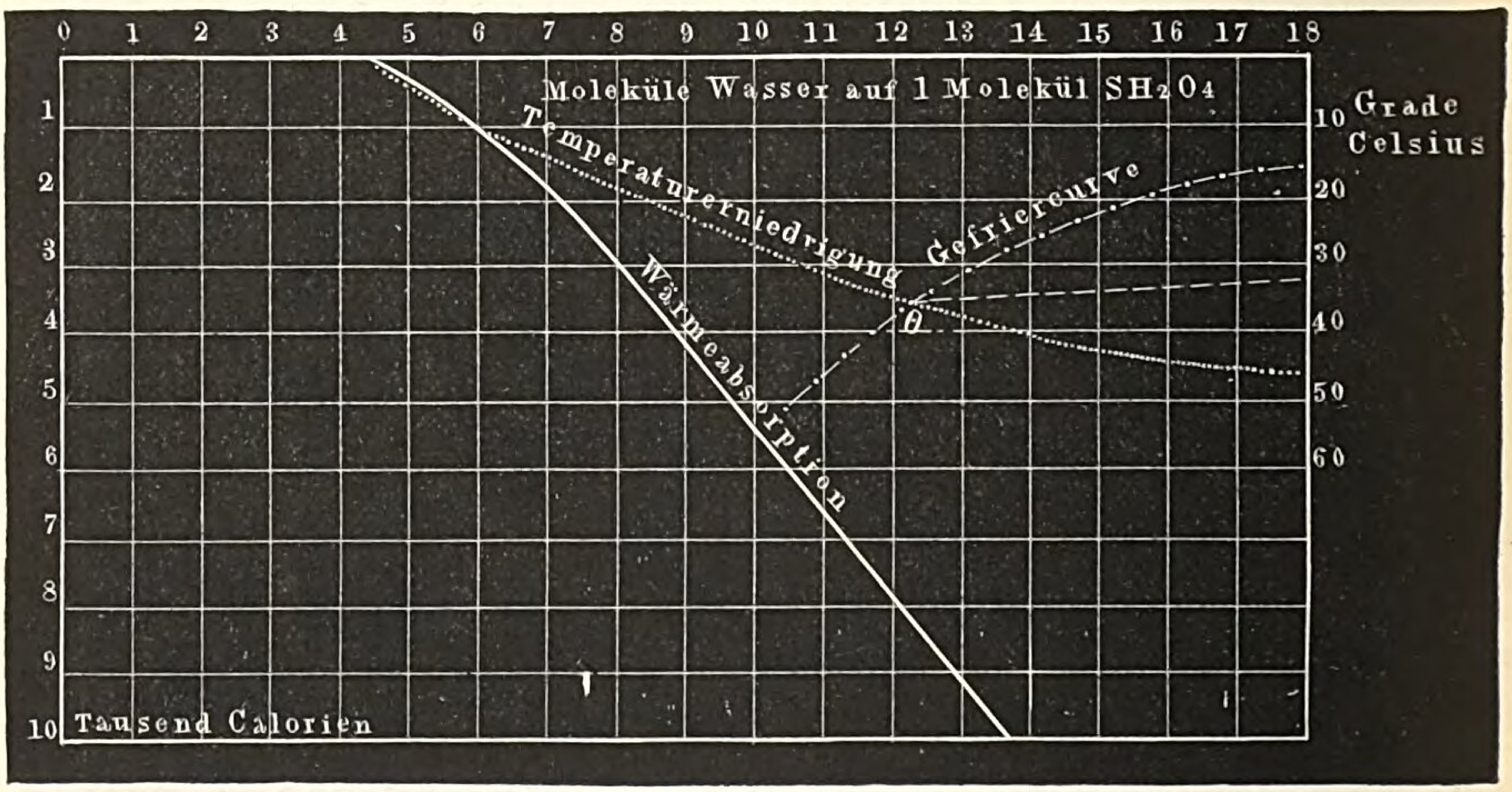
Tragen wir diese absorbirten Wärmemengen ebenfalls als positive Ordinaten auf den Abscissenpunkten 1, 2, 3 . . . *n* auf, so erhalten wir die gerade Linie *oz*, welche die Curve im Punkte *p* schneidet.

Man hat also dann z. B. beim Mischen von 1 Molecül Monohydrat mit 1 Molecül Schnee von der Wärmeentwickelung 1 b_1 die Kälteentwickelung 1 a_1 abzuziehen, so dass also die Länge $a_1 b_1$ den Rest der wirklich eintretenden Wärmeentwickelung darstellt. Diese nimmt zu, bis nahe 3 Molecüle Schnee zugemischt sind, nimmt dann ab, bis

ungefähr 11 Molecüle Schnee gelöst sind; von nun an überwiegt die Kälteentwickelung, deren Grösse durch die Stücke $c_1 d_1$ u. s. f. gegeben ist und welche erst dann eine Grenze ihrer Zunahme findet, wenn in Folge der Abkühlung der Gefrierpunkt der Mischung erreicht ist, folglich kein Schnee mehr gelöst wird.

Um die Temperaturen der Mischung zu berechnen, dividirt man die entwickelten oder absorbirten Wärmemengen durch die Molecularwärmen der entstandenen Hydrate. Man findet dann, dass der Mischung

Fig. 240.



$SH_2O_4 + 1{,}4\,H_2O$ die höchste Temperatur 114^0 (eine Anfangstemperatur $= 0^0$ vorausgesetzt) zukommt, dass die niedrigste theoretisch erreichbare Temperatur beim Zumischen von 16,2 Molecülen Schnee erreicht wird und -22^0 beträgt. Wollte man mehr Schnee hinzugeben, so würde die Temperatur nicht weiter sinken, weil der Erstarrungspunkt, bei welchem sich Eis auszuscheiden beginnt, überschritten würde.

IV. Aufgabe: Es ist zu ermitteln, welche Concentration der Säure bei der Mischung mit Schnee die meiste Kälte entwickelt, und welche Temperatur dadurch erreicht werden kann.

Will man die Construction der Fig. 239 auf weniger concentrirte Säure umändern, so braucht man nur die Abscissenaxe hinaufzurücken und die schiefe Gerade an den neuen Anfangspunkt der Curve anzusetzen.

So lange diese Gerade die Curve noch in zwei Punkten schneidet, giebt es noch eine Wärmeentwickelung, sobald aber die Gerade, wie bei der Lage mz', nur noch berührt, hat die Wärmeentwickelung ganz aufgehört; es beginnt beim ersten Zumischen von Schnee sofort die

Wärmeabsorption. Diese Concentration muss daher die günstigste zur Kälteentwickelung sein; sie entspricht nahe der Zusammensetzung $SH_2O_4 . 3H_2O$ (genauer $SH_2O_4 . 2{,}87\,H_2O$, was einen Procentgehalt an Monohydrat = 66,2 giebt).

In Fig. 240 sind nun wiederum die absorbirten Wärmemengen als Ordinaten nach abwärts aufgetragen, wodurch die ganz ausgezogene Curve erhalten wird. Diese absorbirten Wärmemengen, dividirt durch die specifischen Wärmen der entstandenen Gemische, geben die Temperaturerniedrigungen, welche durch die punktirte Curve angedeutet sind. Die abwechselnd gestrichelte und punktirte Curve endlich ist die Gefrierpunktscurve. Der Durchschnittspunkt *0*, welcher bei — 37° unterhalb des Abscissenpunktes 12 zu liegen kommt, giebt demnach das theoretische Temperaturminimum und das nothwendige Mischungsverhältniss zur Erreichung desselben.

Die niedrigste Temperatur also, welche beim Mischen von Schwefelsäure von 0° mit Schnee theoretisch erreicht werden kann, beträgt demnach — 37° und entsteht beim Mischen der Säure $SH_2O_4 . 2{,}87\,H_2O$ mit so viel Schnee, dass daraus das Hydrat $SH_2O_4 . 12\,H_2O$ entsteht. Es entspricht dies einer Mischung von 1 Theil Säure von 66,2 Proc. Monohydrat mit 1,1 Theilen Schnee. Fügt man mehr Schnee von 0° hinzu, so erwärmt derselbe die Flüssigkeit über die Gefriertemperatur, in Folge dessen kann sich dann noch so viel Schnee lösen, bis neuerdings die nun etwas weniger tief liegende Gefriertemperatur der entstandenen verdünnteren Säure erreicht ist. Die so erhaltene Temperaturcurve bei Mischungen mit Schneeüberschuss ist in der Figur gestrichelt gezeichnet.

Bei dieser Kältemischung ist die erreichbare Minimaltemperatur nicht durch die Gefrier- oder Sättigungstemperatur begrenzt, da ja, wie man aus dem Diagramm, S. 179, ersehen kann, Säure zwischen 36 und 73 Proc. überhaupt nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Hier ist es vielmehr die Menge der absorbirten Wärme, welche die Grenze bedingt. Daraus folgt, dass man durch eine Wiederholung der Operation auf noch tiefere Temperaturen kommen könnte. Mittelst einer ersten Mischung kühlt man nämlich die Materialien für eine zweite Mischung auf eine niedrigere Anfangstemperatur ab, die Mischung dieser dient zur Abkühlung der Materialien einer nächsten Mischung u. s. f. Man erreicht so ziemlich tiefe Temperaturen, für welche eine untere Grenze theoretisch nicht angegeben werden kann. In der Praxis verhindern die Wärmezuflüsse während der Operationen die Erreichung tieferer Temperaturen als etwa — 50°.

Nicht uninteressant ist es, dass man auch in einer Operation sehr tiefe Temperaturen erreichen kann, wenn man die Säure von 66,2 Proc. von oben nach unten durch eine hohe Schneesäule sickern lässt. Die ersten Säuremengen schmelzen einen Theil des Schnees, kühlen ihn dabei ab und werden dabei zu einer solchen Lösung verdünnt, deren

Erstarrungstemperatur gleich der erreichten Abkühlungstemperatur ist. Die nachfolgenden Säuremengen finden vorgekühlten Schnee, lösen davon, die Temperatur sinkt noch tiefer, die Säure kann sich daher weniger weit verdünnen, weil der tieferen Gefriertemperatur eine concentrirtere Mischung entspricht. Erst in tieferen Schichten, wo die Temperatur weniger tief, verdünnt sich die Säure weiter und fliesst am Fusse der Schneesäule mit einer Temperatur von etwas unter 0^0 ab. Auf diese Weise wird die Säure auf das Vollkommenste ausgenutzt und wenn man noch die oben aufzugiessende Säure durch die abfliessende vorkühlt, so kann man bis zu -60^0 gelangen.

Näheres über diesen Gegenstand in der Originalabhandlung des Verfassers [1]).

104 **Abhängigkeit der Energiedifferenz von der Temperatur.** Im §. 95 haben wir gesehen, dass die Verbindungs- oder Zersetzungswärme von dem Aggregatzustande der Bestandtheile und des Productes abhängig ist. Aber auch bei gleichen Aggregatzuständen ist die Temperatur von Einfluss auf die Verbindungswärme. Es folgt dies aus denselben Erwägungen, aus welchen wir im §. 90 geschlossen haben, dass die Schmelzwärme mit der Temperatur veränderlich sei, wenn die specifischen Wärmen, also auch die Wasserwerthe des geschmolzenen und des ungeschmolzenen Körpers, von einander abweichen.

Ebenso ist es hier. Die Zersetzungswärme (wie die Verbindungswärme) ist mit der Temperatur veränderlich, wenn die Summe der Wasserwerthe vor und nach dem Processe nicht gleich gross ist.

Es werden p Gramm eines Körpers A von der specifischen Wärme c mit p' Gramm eines Körpers B von der specifischen Wärme c' zu dem Körper AB von der specifischen Wärme C verbunden.

Die Wasserwerthe vor der Verbindung sind dann $pc + p'c'$,
der Wasserwerth nach „ „ ist „ $(p + p')C$.

Es sei nun q die Verbindungswärme bei t^0,
„ „ „ q' „ „ „ t'^0.

Wir erhalten eine Gleichung zwischen diesen Grössen, indem wir von dem Grundsatze ausgehen, dass im Ganzen gleich viel Wärme W gebraucht oder verfügbar wird, wenn man vom Anfangszustande A und B bei t^0 zum Endzustande AB bei t'^0 übergeht, welches auch die Reihenfolge der Operationen sei, die zu diesem Ziele führen.

Denken wir uns also einmal A und B bei t^0 in Verbindung gebracht und dann auf t' erwärmt, dann das zweite Mal A und B auf t'^0 erwärmt und dann verbunden.

[1]) Pfaundler, Wiener Akad. Ber. **71**, 509, 1875.

Im ersten Falle ist

$$W = q - (p + p')\,C\,(t' - t).$$

Im zweiten Falle ist

$$W = q' - (pc + p'c')\,(t' - t).$$

Es gilt also die Gleichung:

$$q - (p + p')\,C\,(t' - t) = q' - (pc + p'c')\,(t' - t),$$

woraus:

$$\frac{q' - q}{t' - t} = pc + p'c' - (p + p')\,C \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

q' wird also gleich q, wenn

$$pc + p'c' = (p + p')\,C \quad \text{oder} \quad C = \frac{pc + p'c'}{p + p'},$$

d. h. die Wärmeentwickelung bleibt unabhängig von der Temperatur, wenn die Wasserwerthe vor und nach der Verbindung gleich gross sind, was der Fall ist, wenn die specifische Wärme der Verbindung C gleich ist der mittleren specifischen Wärme der Bestandtheile (mit Rücksicht auf ihre Massen). Dies gilt von allen Wärmeentwickelungen bei den verschiedenartigsten Processen.

Die Grösse $\frac{q' - q}{t' - t}$, das ist die Aenderung der Wärmetönung pro Grad oder der Temperaturcoëfficient der Wärmetönung, ist also gleich der Differenz der Wasserwerthe vor und nach der Reaction.

Manchmal trifft die Bedingung zu, welche denselben = Null macht, aber im Allgemeinen ist dies nicht der Fall.

Als Beispiele für beide Fälle mag uns die Verbindungswärme zwischen Schwefelsäure und Wasser bei höheren Temperaturen dienen, die der Verfasser aus den unten angegebenen, von ihm bestimmten specifischen Wärmen, wie folgt, berechnet hat.

Die in die Rechnung eingehenden Daten sind folgende:

	Moleculargewicht	Zwischen 15° und 98°		Zwischen 15° und 158°	
		specifische Wärme	Molecularwärme	specifische Wärme	Molecularwärme
Schwefelsäuremonohydrat, SH_2O_4	98	0,3424	33,555	0,3622	35,496
Schwefelsäurebihydrat, $SH_2O_4 . H_2O$	116	0,4466	51,806	0,4628	53,685
Schwefelsäuretrihydrat, $SH_2O_4 . 2\,H_2O$	134	0,4810	64,454	0,4981	65,754
Wasser H_2O	18	1,0056	18,101	1,0120	18,216

Wärmeentwickelung bei 15^0

bei der Verbindung von SH_2O_4 mit $H_2O = 6776$

" " " " $SH_2O_4 . H_2O$ mit $H_2O = 3222$.

Es sei zunächst die Wärmeentwickelung für die Verbindung SH_2O_4 mit H_2O für die Temperatur 98^0 zu berechnen; wir bezeichnen dieselbe mit q'_{98} und setzen in Formel 1) $q = 6776$, $pc =$ der Molecularwärme des Wassers $= 18\,101$, $p'c' =$ der Molecularwärme von $SH_2O_4 = 33{,}555$, $(p + p')\,C =$ der Molecularwärme von $SH_2O_4 . H_2O = 51{,}806$, endlich $t' - t = 98 - 15 = 83$. Wir finden dann:

$$q'_{98} = 6776 + [18{,}101 + 33{,}555 - 51{,}806]\;83$$
$$= 6776 - 12{,}45 = 6763{,}55.$$

Ebenso erhalten wir für die Verbindungswärme bei 158^0

$$q'_{158} = 6776 + [18{,}216 + 35{,}496 - 53{,}685]\;143$$
$$= 6776 + 3{,}86 = 6779{,}86.$$

Die Aenderungen der Verbindungswärme haben wechselndes Zeichen und sind verhältnissmässig sehr klein, so dass man sie durch die Beobachtungsfehler erklären und annehmen kann, dass die Verbindungswärme von SH_2O_4 mit H_2O bis zu 158^0 constant bleibe.

Nicht so beim Verbinden mit dem weiteren Molecül H_2O, denn hier haben wir:

$$q''_{98} = 3222 + [18{,}101 + 51{,}806 - 64{,}454]\;83$$
$$= 3222 + 452{,}6 = 3674{,}6$$

$$q''_{158} = 3222 + [18{,}216 + 53{,}685 - 65{,}754]\;143$$
$$= 3222 + 879{,}0 = 4101{,}0.$$

Hier erhöht sich also, wie man kaum erwarten konnte, die Verbindungswärme erheblich mit der Temperatur.

Die Gleichung 1) kann aber auch in umgekehrter Weise dazu benutzt werden, um, wenn q, q', c und c' vorher bestimmt sind, daraus die specifische Wärme C der Mischung zu berechnen. Sind nämlich die Temperaturänderungen, welche beim Verbinden von p Gewichtstheilen der einen Substanz mit p' Gewichtstheilen der anderen bei den Temperaturen t und t' eintreten, gleich Δ und Δ', so hat man

$$q = (p + p')\,C\Delta,\quad q' = (p + p')\,C\Delta'.$$

Substituirt man dies in 1), so bekommt man

$$C = \frac{pc + p'c'}{p + p'} \cdot \frac{t' - t}{\Delta' - \Delta + t' - t}.$$

Der zweite Factor stellt den Coëfficienten vor, mit dem man die berechnete mittlere specifische Wärme zu multipliciren hat, um die wirkliche specifische Wärme der Verbindung zu erhalten. Dabei wird vorausgesetzt, dass man für die specifischen Wärmen innerhalb der

Intervalle Δ und Δ' die mittlere specifische Wärme zwischen t und t' setzen dürfe.

Winkelmann hat diesen Weg eingeschlagen, um die specifische Wärme von Salzlösungen aus derjenigen des Salzes und des Wassers zu berechnen.

Lösungswärmen, Kältemischungen. Löst man in p Gramm 105
Wasser von t^0 1 g Salz von derselben Temperatur und steigt oder sinkt dabei die Temperatur um ϑ Grade, so erhält man durch Multiplication von ϑ mit dem Wasserwerth der Lösung und des Gefässes die Lösungswärme des Salzes, welche aber nur für diese Temperatur t und die angewendete Menge p des Lösungsmittels gilt und bald positiv, bald negativ sein kann. Die Lösungswärme ist also die Energiedifferenz zwischen Lösungsmittel und festem Körper einerseits und der entstandenen Lösung andererseits.

Für die Lösungswärmen gelten dieselben Beziehungen, welche wir im vorigen Paragraphen abgeleitet haben. Die Lösungswärmen können daher mit der Temperatur sich ändern, ja sogar das Zeichen wechseln. Die Menge des Lösungsmittels hat ebenfalls einen Einfluss, für welchen kein eigentliches Gesetz aufgefunden werden konnte. Man kann daher die Lösungswärme nur durch empirische Formeln in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Concentration darstellen.

Ist die Wärmetönung beim Entstehen einer Lösung negativ und beträchtlich, so erhält man eine Kältemischung. Es giebt vier Gruppen derselben: Mischungen von Wasser mit Salzen, von Schnee (Eis) mit Säuren, von Schnee mit Salzen, endlich von Salzen mit Säuren. Bei der ersten Gruppe kommt die Lösungswärme des Salzes im Wasser, bei der zweiten die des Eises in der Säure, bei der dritten die Lösungswärme des Eises und des Salzes in der entstehenden Salzlösung zur Wirkung. Bei der vierten wird meist durch Zersetzung des angewandten Salzes das Krystallwasser verflüssigt.

Bei allen Kältemischungen kommen zwei Hauptfragen in Betracht. Die erste richtet sich nach dem erreichbaren Minimum der Temperatur, die zweite nach der absorbirbaren Wärmemenge, welche selbst wiederum von der Temperatur abhängt.

Was zunächst das erreichbare Temperaturminimum anbetrifft, so hat Rüdorff[1]) zuerst gezeigt, dass dasselbe von der Löslichkeit der Substanz abhängt. Werfen wir, um dies einzusehen, einen Blick auf das Diagramm Fig. 103, S. 176. Wir ersehen dabei sofort, dass die Temperatur dieser Mischung unmöglich unter $-17{,}5^0$ sinken kann; denn da bei dieser Temperatur selbst jene Lösung von 76,3 Proc. Salzgehalt, welche sich noch am tiefsten abkühlen lässt, unter Ausscheidung

[1]) Pogg. Ann. **136**, 281.

von Salz und Wasser zu erstarren beginnt, so muss bei dieser Temperatur der Lösungsprocess und damit die Temperaturerniedrigung eine Grenze finden.

Damit ist nun aber nicht erwiesen, dass die Mischung dieses Temperaturminimum immer erreichen müsse, denn das hängt noch davon ab, ob die Wärmeabsorption hinreicht, die Mischung so weit abzukühlen, und dies wird wiederum von der Anfangstemperatur der Materialien abhängen. Es kann also auf diese Weise aus der Gefrier- und Sättigungscurve nur eine untere unüberschreitbare Grenze abgeleitet, nicht aber die in einem gegebenen Falle wirklich erreichbare Minimaltemperatur berechnet werden, bevor nicht der ganze Process calorimetrisch untersucht ist. Wohl aber ist es möglich, durch directe Versuche auszumitteln, wie weit sich die Temperatur von irgend einer Anfangstemperatur an erniedrigen lasse.

Wir theilen diesbezüglich einige von Rüdorff erhaltene Zahlen mit:

Salz	Löslich in 100 Theilen Wasser	Gemischt mit 100 Theilen Wasser	Die Temperatur sinkt		
			von	bis	um
Alaun	10	14	+ 10,8	+ 9,4	1,4
Kochsalz	35	36	+ 12,6	+ 10,1	2,5
Chlorammonium	28,2	30	+ 13,3	— 5,1	18,4
Salpeters. Natron	69	75	+ 13,2	— 5,3	18,5
Chlorcalcium, krystallisirt	200	250	+ 10,8	— 12,4	23,2
Salpeters. Ammoniak	55	60	+ 13,6	— 13,6	27,2
Schwefelcyankalium	130	150	+ 10,8	— 23,7	34,5

C. Brendel[1]) hat gezeigt, dass es Kältemischungen aus je zwei Salzen mit Wasser giebt, welche mit weniger Salzaufwand tiefere Temperaturen herstellen lassen, als die mit einem einzigen Salze.

Wir geben nachstehend seine Hauptresultate:

Gewichtsverhältnisse der Salze in ihrer gesättigten Lösung				Gefrierpunkt der gesättigten Lösung
13,5	Kalisalpeter	mit 26	Salmiak	— 17,8
52	salpeters. Ammoniak	„ 55	Natronsalpeter	— 25,8
9	Kalisalpeter	„ 67	Rhodanammonium	— 28,2
13	Salmiak	„ 37,5	Natronsalpeter	— 30,7
27,5	salpeters. Ammoniak	„ 59	Rhodanammonium	— 30,6
2	Kalisalpeter	„ 112	Rhodankalium	— 34,1
39,5	Rhodanammonium	„ 54,5	Natronsalpeter	— 37,4

[1]) Inaugural-Dissertation „Ueber Kältemischungen", Charlottenburg 1892.

Die Auswahl unter den Salzpaaren wird durch den Umstand eingeengt, dass viele derselben überhaupt keine gesättigten Lösungen herstellen lassen, da jedes der Salze das andere verdrängt und zur Ausscheidung bringt. Näheres hierüber in der citirten Abhandlung.

In Bezug auf die durch Kältemischungen absorbirbaren Wärmemengen liegen noch wenige Untersuchungen vor. Die ausführlichsten beziehen sich auf salpetersaures Ammoniak und auf krystallisirtes Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6\,H_2O$); das erstere Salz hat Tollinger, das letztere H. Hammerl im Laboratorium des Verfassers näher untersucht.

Nach Tollinger's Messungen ist die absorbirte Wärmemenge beim Lösen von 1 Molecül (80 g) obigen Salzes in m Molecülen Wasser bei t^0 ausdrückbar durch die empirische Gleichung:

$$W_{mt} = \frac{25342 + 7091\,m}{9 + m} - \frac{39,6\,m - 48}{20 + m}\,t.$$

In Gewichtstheile umgerechnet, erhält man für 1 g Salz in p Grammen Wasser die absorbirte Wärmemenge:

$$W_{pt} = \frac{71,28 + 88,64\,p}{2,03 + p} - \frac{0,495\,p - 0,135}{4,5 + p}\,t.$$

Sieht man von dem Einflusse der Temperatur, welcher nicht bedeutend ist, ab, so kann man sich des ersten Theiles obigen Ausdruckes bedienen, um mit Zuhülfenahme der specifischen Wärmen der entstandenen Lösung die erreichbaren Temperaturerniedrigungen zu berechnen, welche aber natürlich nur so weit zur wirklichen Erscheinung gelangen können, als nicht etwa der Sättigungspunkt oder der Gefrierpunkt der Lösung erreicht wird. Wird der Temperaturerniedrigung durch Erreichung der Sättigungstemperatur eine Grenze gesetzt, so bleibt ein Theil Salz ungelöst; wird dagegen der Gefrierpunkt erreicht, so wird der Kälteüberschuss zur Eisbildung Anlass geben. Sobald nun aber die so entstandene Mischung aus Lösung und Salz oder Lösung und Eis benutzt wird, um einen wärmeren Körper abzukühlen, wird die im vorhandenen Salze oder Eise vorhandene Kältequelle verfügbar und es kann also eine gewisse Anzahl von Wärmeeinheiten dem abzukühlenden Körper entzogen werden, bis Alles zusammen eine gewisse Endtemperatur erreicht hat. Das vortheilhafteste Mischungsverhältniss ist nun jenes, welches für jene Temperatur, auf welche abgekühlt werden soll, eine eben gesättigte Lösung giebt. Es ist daher jenes Mischungsverhältniss, 1 Theil Salz auf 1,31 Theile Wasser, welches das Minimum der Temperatur — 17,5° giebt, nicht für alle Zwecke das günstigste. Die folgende von Tollinger berechnete Tabelle giebt darüber näheren Aufschluss.

Kältemischung aus salpetersaurem Ammoniak und Wasser.

Mischt man 1 Gramm Salz mit	So werden absorbirt an Wärme-einheiten	Die Temperatur der Lösung sinkt (höchstens) um:	Die Lösung ist gesättigt bei $\vartheta =$	Abkühlungswerth der Lösung pro Gramm für die Endtemperatur ϑ oder τ, wenn die Anfangstemperatur der Materialien gleich:			
				20⁰	15⁰	10⁰	5⁰
0,75 g Wasser	49,7	44,7⁰ C.	+ 5⁰ C.	30,0	38,0	44,1	49,7
0,85 „	51,0	42,2	0	26,8	32,9	38,9	45,0
0,90 „	51,6	41,3	— 2	24,1	30,3	36,6	42,8
0,94 „	52,1	40,3	— 4	21,1	27,5	34,0	40,5
0,99 „	52,9	39,3	— 6	17,8	24,5	31,2	37,9
1,04 „	53,3	38,3	— 8	14,4	21,3	28,3	35,3
1,09 „	53,9	37,4	— 10	10,6	17,8	25,1	32,3
1,14 „	54,5	36,4	— 12	6,7	14,1	21,6	29,1
1,20 „	55,1	35,5	— 14	2,3	10,1	17,9	25,7
1,26 „	55,7	34,6	— 16	—	5,7	13,8	21,9
1,31 „	56,2	33,9	— 17,5	—	2,3	10,6	18,9
			die Lösung gefriert bei:				
1,49 „	57,6	31,5	$\tau =$ — 16⁰ C.	—	0,9	10,1	19,3
1,80 „	60,3	28,3	— 14	—	—	9,1	19,8
2,20 „	63,0	26,0	— 12	—	—	9,7	21,8
2,76 „	66,0	22,1	— 10	—	—	6,5	21,4
3,61 „	69,1	18,1	— 8	—	—	0,4	19,4
5,03 „	73,3	14,0	— 6	—	—	—	15,8
7,82 „	77,7	9,7	— 4	—	—	—	5,4
16,57 „	82,8	5,0	— 2	—	—	—	—
22,50 „	84,2	3,7	— 1,5	—	—	—	—
45,00 „	86,3	1,9	— 0,8	—	—	—	—

Man wolle beispielsweise einen Körper auf — 10⁰ abkühlen; dies ist möglich mit allen Mischungen zwischen den Verhältnissen 1 Salz zu 1,09 Wasser und 1 Salz zu 2,76 Wasser. Aber das erstere Mischungsverhältniss ist das günstigste, denn es gestattet, wie wir aus der Columne der „Abkühlungswerthe" ersehen, noch 10,6 Wärmeeinheiten zu absorbiren, bis die Temperatur auf — 10⁰ gestiegen ist, wenn auch die Anfangstemperatur von Salz und Wasser + 20⁰ betragen sollte. Das Mischungsverhältniss 1 : 2,76 dagegen erreicht die Temperatur — 10⁰ nicht mehr, wenn die Anfangstemperatur merklich über + 10⁰ gelegen ist, und hat geringeren Abkühlungswerth.

Die Tabelle ist demnach in folgender Weise zu gebrauchen. Man sucht zuerst in der vierten Columne von oben herab die Temperatur

auf, bis zu welcher abgekühlt werden soll, und entnimmt aus der ersten Columne das zugehörige Mischungsverhältniss. Die absoluten Mengen von Salz und Wasser berechnet man aus dem Abkühlungswerth, den man aus einer der letzten Columnen mit Rücksicht auf die Anfangstemperatur der Materialien entnimmt. Der Wasserwerth des abzukühlenden Körpers, multiplicirt mit der beabsichtigten Temperaturerniedrigung, giebt die Anzahl der zu absorbirenden Wärmeeinheiten; dividirt man diese durch den aus der Tafel entnommenen Abkühlungswerth pro Gramm Salz, so erhält man die theoretische Menge des anzuwendenden Gewichtes Salz.

Bei praktischen Anwendungen wird man sowohl die Temperatur etwas tiefer wählen, als auch die Masse des Gemisches etwas grösser wählen, um die Kälteverluste nach aussen zu compensiren.

Beispiel: Es soll 1 kg Wasser von 20° in Eis verwandelt werden. Wir wollen deshalb die Kältemischung etwa auf eine Endtemperatur von — 2° einrichten, haben also laut Tabelle das Mischungsverhältniss 1 Theil Salz auf 0,9 Theile Wasser zu wählen. Um 1 kg Wasser von 20° auf 0° zu bringen, sind 20 000 Calorien erforderlich, zur Eisbildung weitere 80 000, also zusammen 100 000 Calorien. Die aus 1 g Salz bereitete Mischung hat den Abkühlungswerth = 74,1, also sind $\frac{100\,000}{24,1}$ = 4150 g Salz und 0,9 × 4150 = 3735 g Wasser erforderlich. Wäre die Anfangstemperatur = 10°, so wären nur 2460 g Salz erforderlich.

Eine ähnliche Untersuchung hat H. Hammerl[1]) im Laboratorium des Verfassers mit dem zu Kältemischungen sehr geeigneten Chlorcalcium ($CaCl_2 + 6\,H_2O$) angestellt. Man erhält dieses Salz aus seiner Lösung, indem man dieselbe bis zum Siedepunkte 31,28° C. über demjenigen des Wassers unter gleichem Drucke eindampft und dann unter fortgesetztem Umrühren zu einer feinpulverigen Salzmasse erstarren lässt. Dieselbe eignet sich insbesondere gut zur Mischung mit Schnee oder fein geschabtem Eise, da diese Mischung sehr tiefe Temperaturen, bis unter — 50°, erreichen und sich billig herstellen lässt, auch aus der entstandenen Lösung das Salz leicht wieder gewonnen werden kann. Wir geben aus Hammerl's Untersuchung auszugsweise umstehende Tabelle.

Die tiefste Temperatur (— 54,9°) wird also durch Mischen von 100 Theilen Salz mit 70 Theilen Schnee erreicht. Das Salz muss fein gepulvert, der Schnee trocken sein. Gleiche Gewichtstheile Salz und Schnee geben nur — 29°, aber einen über doppelt so hohen Abkühlungswerth.

Viel gebraucht wird auch die Kältemischung aus Schnee und Kochsalz, zu ungefähr gleichen Theilen, welche — 22° erreichen lässt.

[1]) H. Hammerl, Wien. Akad. Ber. 78, 59, 1878.

Kältemischung aus Chlorcalcium und Schnee.

Mischt man 1 Gramm Salz mit:	So werden absorbirt Calorien:	Die Lösung ist gesättigt bei $t =$	Abkühlungswerth der Lösung für die Temperatur t, resp. ϑ
0,35 g Schnee	52,2	0^0	52,1 Calorien
0,37 „	53,4	— 2,2	52,2 „
0,39 „	55,1	— 4,3	52,8 „
0,41 „	56,4	— 8,4	51,7 „
0,43 „	58,2	— 10,6	51,9 „
0,45 „	58,5	— 14,1	50,8 „
0,48 „	61,2	— 17,5	50,0 „
0,49 „	62,4	— 19,7	49,5 „
0,51 „	63,7	— 22,8	48,3 „
0,53 „	65,5	— 26,4	47,0 „
0,55 „	66,7	— 28,7	45,5 „
0,57 „	68,6	— 33,3	43,8 „
0,61 „	71,1	— 39,0	40,3 „
0,63 „	71,7	— 41,2	39,3 „
0,64 „	73,6	— 45,5	36,7 „
0,66 „	74,8	— 49,5	33,7 „
0,70 „	77,9	— 54,9	30,0 „
		Die Lösung gefriert bei $\vartheta =$	
0,74 „	81,1	— 48,2	36,9 „
0,81 „	87,1	— 40,3	46,8 „
0,82 „	87,4	— 39,9	47,4 „
0,91 „	90,9	— 36,5	52,5 „
0,97 „	99,0	— 30,4	63,7 „
1,03 „	103,2	— 28,0	69,4 „
1,19 „	116,0	— 22,7	84,1 „
1,23 „	119,3	— 21,5	88,5 „
1,39 „	131,9	— 18,3	102,6 „
1,64 „	151,8	— 14,7	124,3 „
1,89 „	171,3	— 12,4	145,0 „
2,46 „	216,9	— 9,4	192,3 „
2,72 „	237,3	— 8,1	213,1 „
3,28 „	282,4	— 6,5	259,0 „
4,92 „	413,6	— 4,0	392,3 „

Von den Kältemischungen mit Säuren haben wir die aus Schnee und Schwefelsäure bereits im §. 103 besprochen. Häufigere Anwendung findet die Mischung aus 8 Theilen Glaubersalz mit 5 Theilen Salzsäure, welche die Temperatur von $+ 12^0$ auf $- 18^0$ erniedrigen soll, aber noch nicht genauer untersucht ist. Jedenfalls tritt dabei eine theilweise Zersetzung des Glaubersalzes $Na_2SO_4 . 10H_2O$

ein, wodurch Kochsalz gebildet und das Krystallwasser des ersteren Salzes verflüssigt wird. Handelt es sich um intensivere Abkühlungen, so bedient man sich meist der jetzt im Handel erhältlichen flüssigen Kohlensäure in ihren Mischungen mit Aether, schwefliger Säure, Alkohol oder Chloroform, welche unter Atmosphärendruck Temperaturen von -70^0 bis -80^0 annehmen. Doch ist es hier nicht Zweck der Mischung, eine negative Wärmetönung hervorzubringen, sondern das schlecht leitende feste Kohlendioxyd in eine besser leitende und daher besser kühlende Flüssigkeit überzuführen; die abkühlende Wirkung stammt aus der latenten Verdampfungswärme.

Handelt es sich um künstliche Eiserzeugung im Kleinen mittelst Kältemischung, z. B. aus Wasser und salpetersaurem Ammoniak, so wendet man geeignete Apparate an, welche dazu dienen, äussere Wärmezuflüsse möglichst abzuhalten und durch Vermehrung der Ober-

Fig. 241.

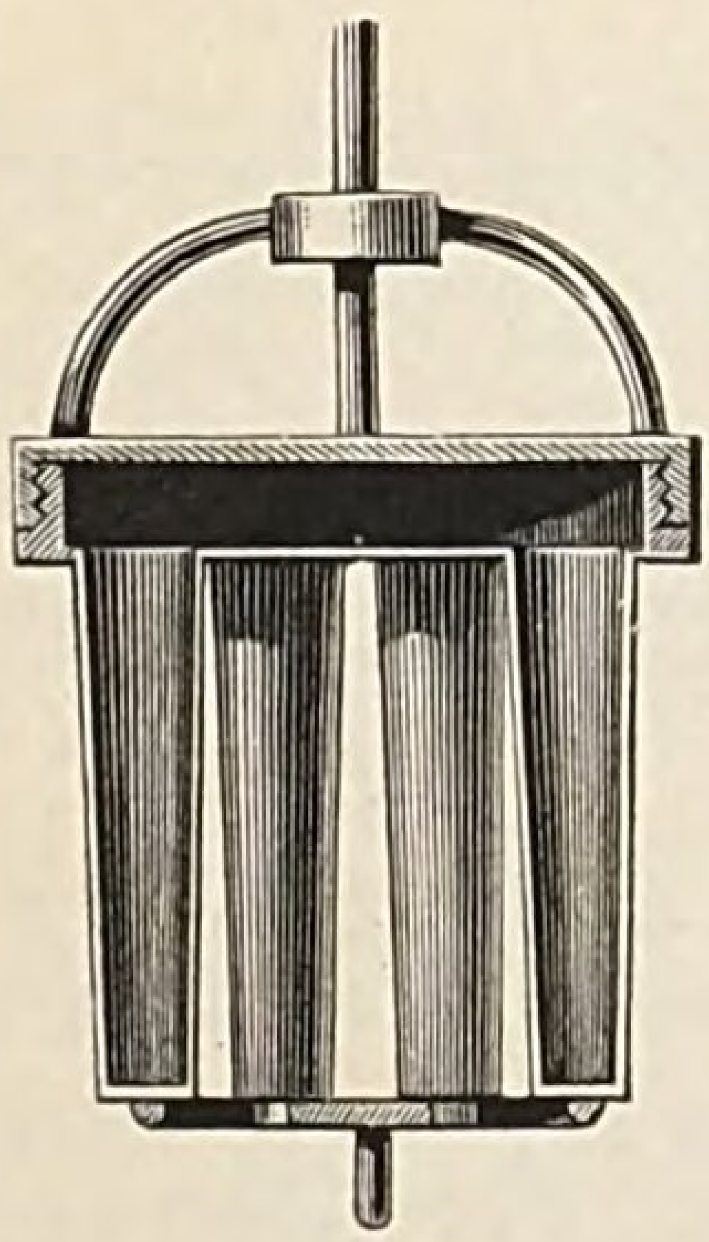


Fig. 242.

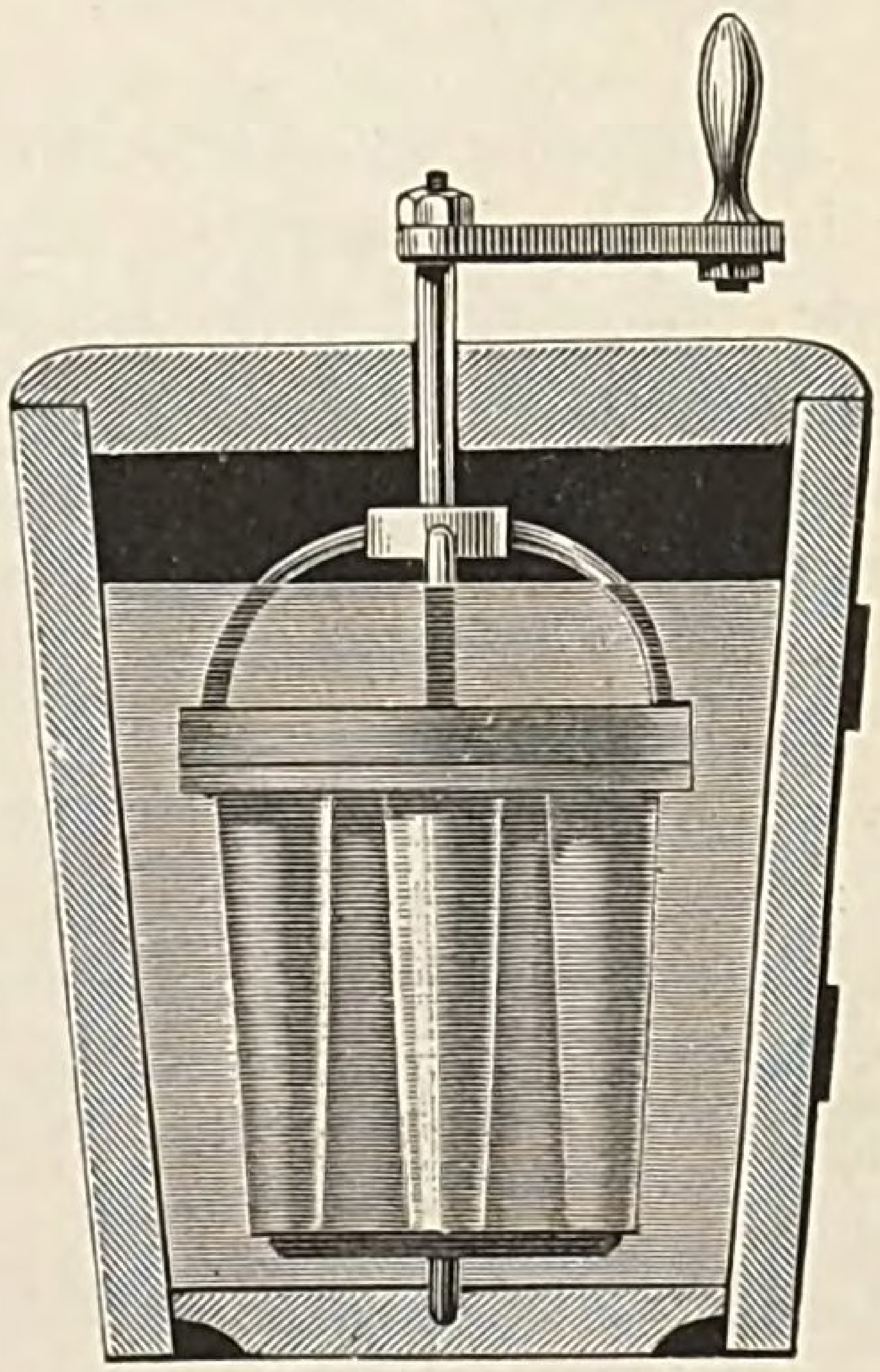
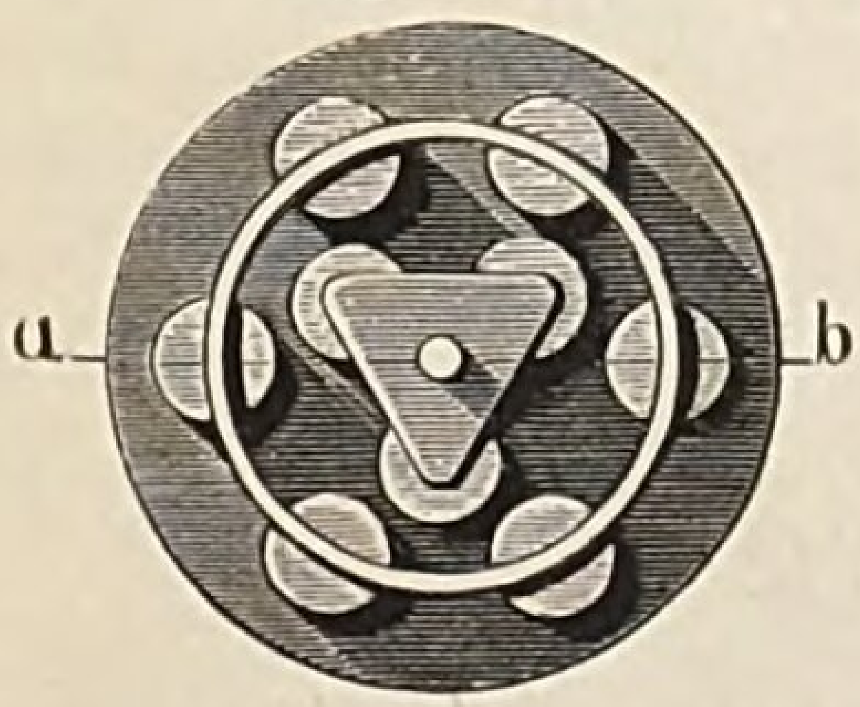


Fig. 243.



fläche der das Wasser enthaltenden Gefässe und Bewegen der letzteren das Gefrieren zu beschleunigen. Ein solcher Apparat ist z. B. der von Grubeaud, welcher in Fig. 241 bis 243 dargestellt ist. Das Wasser oder überhaupt die Flüssigkeit, welche man zum Gefrieren bringen will, wird in ein Gefäss gebracht, welches in Fig. 242 im Grundriss und zwar von unten gesehen, Fig. 243 aber im Durchschnitt nach der Linie *ab* dargestellt ist. Es besteht aus mehreren schwach conischen Röhren von sehr dünnem Zinn oder von Blech. Diese Röhren münden oben in eine flache cylindrische Kammer, welche mittelst eines aufzuschraubenden Deckels verschlossen wird.

An dem unteren Ende dieses Röhrenapparates ist ein kleiner eiserner Zapfen angebracht, welcher in eine Höhlung im Boden eines hölzernen Eimers passt. Ist der Röhrenapparat in den Eimer, Fig. 242, eingesetzt, so schüttet man den Eimer nahe halb voll Wasser und fügt dann krystallisirtes salpetersaures Ammoniak hinzu (auf $^1/_2$ kg Wasser $^1/_2$ kg des Salzes). Nun wird rasch der Deckel auf den Eimer aufgesetzt, durch dessen Mitte eine auf dem Deckel des Röhrenapparates befestigte eiserne Axe hindurchgeht, auf welcher endlich eine Kurbel angeschraubt wird, mittelst deren der Röhrenapparat in rasche Rotation zu versetzen ist. Die dadurch im Wasser des Eimers hervorgebrachte Bewegung beschleunigt die Auflösung des Salzes, welche eine so bedeutende Wärmebindung zur Folge hat, dass das in den Röhren enthaltene Wasser gefriert.

Durch Eindampfen der Lösung kann man das salpetersaure Ammoniak wieder in krystallisirtem Zustande erhalten und so wiederholt zur Eisbereitung verwenden.

106 **Indirecte Bestimmung der Verbrennungswärme.** In der im §. 98 mitgetheilten Tabelle der Verbrennungswärmen der Elemente sind eine Anzahl als indirect bestimmt aufgeführt. Wir müssen noch erklären, wie diese indirecte Methode ausgeführt wird. Von dem Satze ausgehend, dass bei Zersetzung einer Verbindung ebenso viel Wärme absorbirt, wie bei der Bildung derselben entwickelt wird, kann man die Verbrennungswärme von Metallen auch aus zusammengesetzten chemischen Vorgängen ableiten. Wird z. B. Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, so gehen folgende Processe vor sich: 1) das Zink verbindet sich mit Sauerstoff zu Zinkoxyd, und dabei wird eine Wärmemenge x entwickelt. Das gebildete Zinkoxyd verbindet sich mit der Schwefelsäure, und dabei wird eine Wärmemenge A frei, welche man durch den Versuch bestimmen kann; dagegen wird aber 2) das Wasser zerlegt und dabei eine Wärmemenge B gebunden, welche sich aus der Verbrennungswärme des Wasserstoffgases ergiebt. Die Gesammtwärme R, welche bei Auflösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure frei wird, ist also

$$R = x + A - B,$$

wonach man x berechnen kann, da die Werthe von R, A und B bekannt sind.

Als bei einem derartigen Versuche von Favre und Silbermann in der Mischungskammer ihres Quecksilbercalorimeters 1 g Zink in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wurde, betrug die dadurch dem Calorimeter zugeführte Wärmemenge 568 Wärmeeinheiten, oder es war $R = 568$.

1 g Zink bildet 1,24 g Zinkoxyd und bei Verbindung von 1,24 g Zinkoxyd mit Schwefelsäure zu gelöstem Zinkvitriol werden $1{,}24 \times 255 = 316$ Wärmeeinheiten entwickelt, also ist $A = 316$.

1 g Zink scheidet bei dem vorliegenden Process $\frac{1}{32,5} = 0,0308$ g Wasserstoff aus. Bei Verbrennung von 0,0308 g Wasserstoffgas werden $0,0308 \times 34\,462 = 1061$ Wärmeeinheiten entwickelt und da ebenso viel Wärme bei Ausscheidung des Wasserstoffs aus Wasser gebunden wird, so ist $B = 1061$, mithin

$$x = 568 - 316 + 1061 = 1313.$$

Die Verbrennungswärme des Zinks beträgt demnach 1313 Wärmeeinheiten, ein Werth, welcher einem von Andrews direct bestimmten Werthe (1301) sehr nahe kommt.

Die Oxydationswärme des Kupfers wurde dadurch bestimmt, dass 1 g Zink einer verdünnten Auflösung von Kupfervitriol zugesetzt wurde; die dabei entwickelte, durch das Calorimeter gemessene Wärmemenge R betrug 714 Wärmeeinheiten. Es ist aber hier

$$R = A + B - C - x,$$

wenn

für A die Oxydationswärme des Zinks gesetzt wird, welche 1313 ist,

„ B die Verbindungswärme des gebildeten wasserfreien Zinkoxyds mit verdünnter Schwefelsäure, also 316,

„ C die Zersetzungswärme des aufgelösten Kupfervitriols = 254.

Nach Einführung dieser Zahlenwerthe ergiebt sich

$$x = 661,$$

während Andrews die Verbrennungswärme des Kupfers zu 600 bestimmt hatte.

Die Verbrennungswärme des Eisens ermittelten Favre und Silbermann durch die Fällung von Kupfer aus einer Lösung von Kupfervitriol durch Eisen und fanden die Wärmemenge, welche bei Verbrennung von 1 g Eisen zu FeO entwickelt wird, gleich 1351 Wärmeeinheiten.

Durch Einwirkung von 1 g Zink auf eine wässerige Lösung von essigsaurem Bleioxyd ergab sich die Verbrennungswärme des Bleies gleich 266 Wärmeeinheiten, und durch Einwirkung von 1 g Kupfer auf eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd die Verbrennungswärme des Silbers gleich 57 Wärmeeinheiten.

Durch die Einwirkung von 1 g Kalium auf Wasser wurden 1071 Wärmeeinheiten frei; addirt man dazu 884 Wärmeeinheiten, welche durch die Wasserzersetzung absorbirt wurden, so ergiebt sich die

Oxydationswärme des Kaliums . . 1955 Wärmeeinheiten,

durch das gleiche Verfahren ergiebt sich die

Oxydationswärme des Natriums . . 3196 „

Die beiden letzten Zahlen sind mit den übrigen nicht direct vergleichbar, denn sie geben die Wärme, welche durch die Verbindung

des Kaliums und des Natriums zu gelöstem Kali und Natron entwickelt wird, während die vorhergehenden Zahlen sich auf die Bildung des wasserfreien Oxyds beziehen.

107 Zusammenstellung der Wärmeentwickelungen bei der Bildung der wichtigsten chemischen Verbindungen.

Da es uns unmöglich ist, die vielen hierauf bezüglichen Untersuchungen zu berücksichtigen, so geben wir hier nur einige Tabellen, welche einer umfangreicheren Zusammenstellung Berthelot's[1]) entnommen sind. Die Autoren sind durch die Anfangsbuchstaben folgendermaassen bezeichnet:

Al = Alluard, A = Andrews, B = Berthelot, D = Dulong, Ds = Desains, Dt = Ditte, Dv = Deville, F = Favre, G = Grassi, Gh = Graham, H = Hautefeuille, Hs = Hess, L = Longuinine, P = Person, R = Régnault, S = Silbermann, T = Thomsen, Tr = Troost, W = Woods.

Die Wärmemengen sind in Tausenden von Gramm-Calorien angegeben und beziehen sich auf die Bildung eines Molecüls (Aequivalents) in Grammen. Es bedeutet also z. B. die Zahl 22,0 in der ersten Zeile, dass die Bildung von 36,5 g gasförmigen Chlorwasserstoffs so viel Wärme entbindet, dass dadurch 22,0 kg Wasser von 0 auf 1^0 erwärmt werden könnten.

[1]) Annuaire pour l'an 1877 publié par le Bureau des Longitudes, p. 395—442; Pogg. Beibl. 1, 666.

Bildung der wichtigsten chemischen Verbindungen, die Bestandtheile und die Verbindungen bezogen auf den Zustand, in welchem sie sich bei 15⁰ befinden.

Name	Bestandtheile	Aequivalent der Verbindung	Entwickelte Wärme				Autoren
			gasförmig	flüssig	fest	in Lösung	
Chlorwasserstoff .	$H + Cl$	36,5	+ 22,0	—	—	+ 39,3	T
Bromwasserstoff .	$H + Br$[1])	81	+ 8,4	—	—	+ 28,4	T
Jodwasserstoff . .	$H + J$	128	— 6,2	—	—	+ 13,2	T
Wasser	$H_2 + O$	18	+ 47,2	+ 69,0	70,4	—	D, Hs, F u. S, G, A, S
Wasserstoffsuperoxyd	$H_5 + O_2$	34	—	—	—	+ 46,6	F u. S, T B
Schwefelwasserstoff	$H_2 + S$	34	+ 4,6	—	—	+ 9,2	H, T
Selenwasserstoff .	$H_2 + Se$	81	— 5,4	—	—	—	H
Ammoniak	$H_3 + N$	17	+ 26,7	—	—	+ 35,2	T
Oxyammoniak . .	$N + H_3 + O$	33	—	—	—	+ 47,4	B
Acetylen (C=Diam.)	$C_2 + H_2$	26	— 64,0	—	—	—	B
Aethylen id. . . .	$C_2 + H_4$	28	— 8,0	—	—	—	D, F u. S, A, T
Methyl	$2 (C + H_3)$	30	+ 28,0	—	—	—	D, F u. S A
Sumpfgas	$C + H_4$	16	+ 22,0	—	—	—	D, F u. S A
Stickoxydul . . .	$N_2 + O$	44	— 18,0	— 13,6	—	—	F u. S, T
Stickoxyd	$N + O$	30	— 43,3	—	—	—	B
Salpetrigs. Anhydr.	$N_2 + O_3$	76	— 65,6	—	—	— 17,8	B
Untersalpetersäure	$N + O_2$	46	— 24,3	— 20,0	—	—	B
Salpeters. Anhydrid	$N_2 + O_5$	108	— 44,6	— 39,8	— 31,6	— 14,8	B
Salpetersäure . . .	$N + 2½O + ½H_2O$ / $N + O_3 + H$	63	—	—	+ 19,9	+ 27,1	B
Hydroschweflige Säure	$S + O + H_2O$	66	—	—	—	+ 17,4	B
Unterschweflige Säure	$S_2 + O_2 + H_2O$	114	—	—	—	+ 586	T
Schweflige Säure .	$S + O_2$	64	+ 77,6	—	—	+ 85,2	D, Hs, F u. S, H
Schwefelsäure - Anhydrid	$S + O_3$	80	—	—	+ 111,6	+ 149,4	D, Hs, F u. S, A, T, B
Schwefels. Hydrat	$SO_2 + O + H_2O$	98	—	+ 54,4	—	+ 71,4	D, Hs, F u. S, A, T, B
	$S + O_3 + H_2O$	98	—	+ 132,0	+ 133,0	+ 149,0	
	$S + O_4 + H_2$	98	—	+ 201,0	+ 202,0	+ 218,0	
Schwefels. Bihydrat	$SO_4H_2 + H_2O$	116	—	+ 6,2	+ 9,0[1])	—	B
Phosphorsäure . .	$P_2 + O_5$	142	—	—	+ 363,8	+ 405,4	T
Arsenige Säure . .	$As_2 + O_3$	198	—	—	+ 154,6	+ 147,0	T

Bildung der wichtigsten chemischen Verbindungen, die Bestandtheile und die Verbindungen bezogen auf den Zustand, in welchem sie sich bei 15° befinden. (Fortsetzung.)

Name	Bestandtheile	Aequivalent der Verbindung	Entwickelte Wärme gasförmig	flüssig	fest	in Lösung	Autoren
Arsensäure	$As_2 + O_5$	230	—	—	+ 219,4	+ 225,4	T
Borsäure (Bor amorph.)	$B_2 + O_3$	70	—	—	+ 317,2	+ 325,6	Tr u. H
Unterchlorig. Säure	$Cl_2 + O$	87	— 15,2	—	—	— 5,8	T u. B
Chlorige Säure . .	$Cl_2 + O_3$	119	—	—	—	—	
Unterchlorsäure .	$Cl_2 + O_4$	135	—	—	—	—	
Chlorsäurehydrat .	$Cl + \frac{1}{2} O_5 + \frac{1}{2} H_2O$	84,5	—	—	—	— 12,4	B
Kohlensäure							
C als Diamant	$C + O_2$	44	+ 94,0	—	+ 100,0	+ 99,6	F u. S
C als amorph. Kohle			+ 97,0	—	+ 103,0	+ 102,6	
Kohlenoxyd							
C als Diamant	$C + O$	28	+ 25,0	—	—	—	F u. S, G, A, T, B
C als amorph			+ 28,0	—	—	—	
Schwefelkohlenstoff							
C als Diamant	$C + S_2$	76	— 15,6	— 9,2	—	—	F u. S
C als amorph			— 12,6	— 9,2	—	—	
Kieselsäure							
Silicium amorph	$Si + O_2$	60	—	—	+ 219,2	—	Tr u. S
„ krystallis.					+ 227,3	—	
Zinnoxydul . . .	$Sn + O$	134	—	—	+ 70,2	—	D, A, W
Zinnoxyd	$Sn + O_2$	150	—	—	+ 141,2	—	D, A
Chlorstickstoff . .	$N + Cl_3$	120,5	—	— 38,1	—	—	D u. H
3 f. Chlorphosphor	$P + Cl_3$	137,5	+ 68,9	+ 75,8	—	—	B u. L
3 f. Bromphosphor	$P + Br_3$	271	—	+ 42,6	—	—	
5 f. Chlorphosphor	$P + Cl_5$	208,5	—	—	+ 107,8	—	
	$PCl_3 + Cl_2$				+ 32,0	—	
Phosphoroxydchlorid . . .	$P + Cl_3 + O$	153,5	—	+ 142,4	—	—	
	$PCl_3 + O$			+ 66,6	—	—	
Arsenchlorür . . .	$As + Cl_3$	181,5	+ 66,2	+ 74,6	—	—	A
Antimonchlorür .	$Sb + Cl_3$	228,5	—	—	+ 86,3	—	
Borchlorid	$B + Cl_3$	117,5	+ 104,0	—	—	—	T u. H
Siliciumchlorid . .							
Silicium amorph	$Si + Cl_4$	170	—	+ 157,6	—	—	
„ krystallis.				+ 165,7	—	—	
Cyan (C=Diamant)	$C + N$	26	+ 41,0	—	—	—	D
Blausäure id. . . .	$C + N + H$	27	+ 14,1	— 8,4	—	+ 8,0	B
Cyankalium . . .	$C + N + H$	65,1	—	—	+ 45,7	+ 42,9	

Bildung der wichtigsten chemischen Verbindungen, die Bestandtheile und die Verbindungen bezogen auf den Zustand, in welchem sie sich bei 15⁰ befinden. (Fortsetzung.)

Name	Bestandtheile	Aequivalent der Verbindung	Entwickelte Wärme gasförmig	flüssig	fest	in Lösung	Autoren
Cyanammonium	$C + N_2 + H_4$	44	—	—	+ 32,7	+ 28,3	B
Cyanquecksilber	$2C + 2N + Hg$	352	—	—	— 20,4	— 23,4	B
Cyansilber . . .	$C + N + Ag$	134	—	—	— 18,6	—	B
Chlorcyan . . .	$C + N + Cl$	61,5	— 21,5	— 13,2	—	—	B
Jodcyan	$C + N + J$	153	—	—	— 23,1	— 25,9	B
Cyansaures Kali	$C + N + K + O$	81,1	—	—	+ 116,5	+ 111,3	B
Ozon	$O + O_2$	—	— 29,6	—	—	—	B

Die entwickelten Wärmemengen, wenn beide Substanzen gasförmig angenommen werden, sind bei HBr + 12,4, bei HJ — 0,6, bei H_2O + 59,0, bei H_2S + 72, bei SO_2 + 80,2, bei Kohlensäure + 69,0.

Bildung der Metalloxyde nach Thomsen.

Bestandtheile	Aequivalent	Entwickelte Wärme fest	in Lösung
K, $^1/_2$ O, $^1/_2 H_2O$	56,1	+ 69,8	+ 82,3
K, H, O	56,1	+ 104,3	+ 116,8
Na, $^1/_2$ O, $^1/_2 H_2O$. . .	40	+ 67,8	+ 77,6
Na, H, O	40	+ 102,3	+ 112,1
Li, $^1/_2$ O, $^1/_2 H_2O$	24	—	83,3
Li, HO	24	—	117,8
N, H_3H_2O	35	—	35,2
NH_5O	35	—	104,2
Mg, O, H_2O	58	+ 149,0	—
Mg, H_2, O_2	58	+ 218,0	—
Al, $1^1/_2$ O, $1^1/_2 H_2O$. . .	78,4	+ 199,4	—
Mn, O	71	+ 94,8	—
Mn, O_2	87	+ 116,2	—
Mn_2, O_7, H_2O	240	—	178,0

Bildung der Metalloxyde nach Thomsen.

Bestandtheile	Aequivalent	Entwickelte Wärme	
		fest	in Lösung
Fe, O	72	68,2	—
Fe_2O_3	160	191,2	—
Zn, O	81	+ 85,4	—
Zn, O, H_2O	99	+ 82,6	—
Cd, O	128	+ 65,6	—
Pb, O	223	+ 50,2	—
Fl_2, O	424	42,2	39,2
Fl_2, O, H_2O	442	45,4	39,2
Cu_2O	142,8	+ 40,8	—
Cu, O	79,4	+ 37,2	—
Hg_2, O	416	+ 42,2	—
Hg, O	216	+ 30,6	—
Ag_2, O	232	+ 6,0	—

Bildung der Chlorverbindungen der Metalle nach Thomsen.

Bestandtheile	Aequivalent	Entwickelte Wärme	
		fest	in Lösung
K, Cl	74,6	+ 105,6	+ 101,2
Na, Cl	58,5	+ 97,7	+ 96,8
Li, Cl	42,5	+ 93,8	+ 102,2
Mg, Cl_2	95	+ 151,0	+ 187,0
Al, Cl_3	132,9	+ 160,9	+ 237,8
Mn, Cl_2	126	+ 112,0	+ 128,0
Fe, Cl_2	127	+ 82,0	+ 100,0
Fe, Cl_3	161,5	+ 96,0	+ 127,7
Ag, Cn	134	+ 22,4	—
Zn, Cl_2	136	+ 97,2	+ 112,8
Cd, Cl_2	183	+ 93,2	+ 96,2
Pb, Cl_2	278	+ 82,8	+ 89,6
Tl, Cl	239,5	+ 48,6	+ 38,5
Cu, Cl	98,9	+ 32,9	—
Cu, Cl_2	134,4	+ 51,6	+ 62,6

Bildung der Chlorverbindungen der Metalle nach Thomsen.

Bestandtheile	Aequivalent	Entwickelte Wärme	
		fest	in Lösung
Hg, Cl	235,5	+ 41,3	—
Hg, Cl_2	271	+ 63,2	+ 59,8
Ag, Cl	143,5	+ 29,4	—
K, Br	119,1	+ 95,0	+ 89,9
K, J	166,6	+ 79,8	+ 89,9
Pb, Br_2	367	+ 64,4	+ 74,7
Pb, J_2	461	+ 39,6	—
Cu, Br	143,4	+ 25,0	—
Cu, J	190,4	+ 16,3	—
Cu, Br_2	223,4	+ 40,8	—
Hg, Br	280	+ 32,1	—
Hg, J	327	+ 24,2	—
Hg, Br_2	360	+ 50,6	—
Hg, J	454	+ 34,4	—
Ag, Br	188	+ 22,7	—
Ag, J	235	+ 13,8	—
KCN	65,1	+ 86,7	+ 83,9
Hg $(CN)_2$	252	+ 61,6	+ 58,6

Bildung der hauptsächlichsten festen Salze der Sauerstoffsäuren aus den Elementen, bezogen auf ihren wirklichen Zustand, nach Berthelot.

Salpeters. Salz	N, O_3, K	+ 97,0	Unterschwefligsaures		
	N, O_3, Na	+ 88,6	Kali	S_2, O_3, K_2	+ 274,8
	N_2, O_3, H_4	+ 80,7	Kohlensaures Salz	C, O_3, K_2	+ 277,8
	2 N, 2 O_3, Pb	+ 61,4	Kohlenstoff = Diam.	C, O_3, Na_3	+ 269,6
	N, O_3, Ag	+ 6,5	Ameisensaures Salz .	C, H, K, O_2	+ 155,1
Schwefelsaures Salz	S, O_4, K_2	+ 350,8	(id.)	C, H, Na, O_2	+ 150,6
	S, O_4, Na_2	+ 335,0	Essigsaure Salze . .	C_2, H_3, K, O_2	+ 174,2
	S, O_4, Mg	+ 309,0	(id.)	C_2, H_3, Na, O_2	+ 168,6
	S, O_4, Mn	+ 256,2	Oxalsaure Salze . .	C_2, K_2, O_4	+ 323,6
	S, O_4, Pb	+ 222,6	(id.)	C_2, Na_2, O_4	+ 313,8
	S, O_4, Zn	+ 242,0			
	S, O_4, Cu	+ 191,4			
	S, O_4, Ag_2	+ 136,4			

Fünftes Capitel.

Wärme und Arbeit.

108 **Rückblick auf die Definition der Arbeit und deren Maasseinheiten.** Im §. 56 des ersten Bandes haben wir definirt: Arbeiten oder Arbeit leisten bedeutet den Vorgang, bei welchem der Angriffspunkt einer Kraft unter Ueberwindung einer Gegenkraft oder eines Widerstandes einen Weg zurücklegt. Das, was daraus entsteht, die eingetretene Veränderung in der Lage oder in dem Bewegungszustande der Massen, wird Arbeit genannt. Die Grösse dieser Arbeit wird gemessen durch das Product zweier Zahlen, von denen die eine die Länge des zurückgelegten Weges und die andere die Grösse der wirksamen Kraft ausdrückt. Als Einheit der Arbeit gilt demnach die Ueberwindung der Kraft Eins längs des Weges Eins.

Im irdischen (Gravitations-) Maasssystem, welches in der Technik vorherrschend gebraucht wird, gilt das Gewicht eines Kilogrammes als Krafteinheit, das Meter als Längeneinheit, folglich das Kilogrammmeter (oder Meterkilogramm) als Arbeitseinheit. Es ist dies die Arbeit, welche geleistet wird, indem ein Kilogramm ein Meter hoch gehoben wird.

Im absoluten Centimeter-Gramm-Secunden-Maasssystem gilt als Krafteinheit die Dyne, das ist die Kraft, welche der Masse ein Gramm die Beschleunigung $1 \frac{\text{Centimeter}}{\text{Secunde}}$ giebt. Als Längeneinheit gilt das Centimeter. Die Arbeitseinheit ist demnach jene Arbeit, welche geleistet wird, indem längs eines Centimeters die Kraft einer Dyne überwunden wird. Hierfür wurde die Bezeichnung Erg eingeführt.

Da 1 g von der Erde mit einer Kraft angezogen wird, welche ihm die Beschleunigung 981 cm giebt, so ist das Gewicht eines Grammes = 981 Dynen, daher eine Dyne = dem Gewichte von

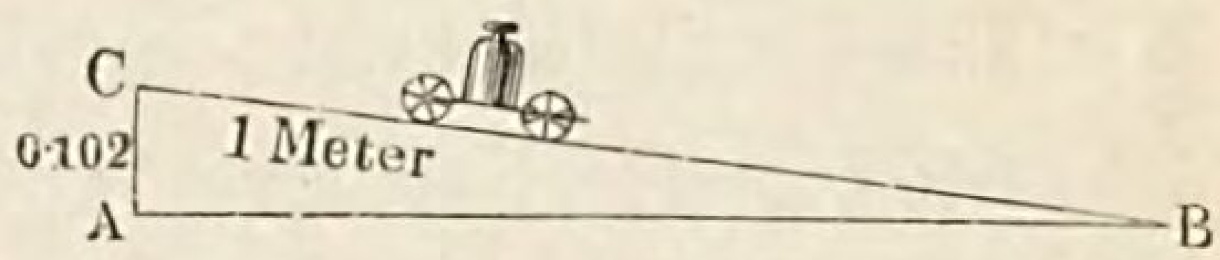
$$\frac{1}{981}\,\text{g} = 0{,}00102\,\text{g} = 1{,}02\,\text{mg}.$$

1 mg auf 1 cm Höhe heben erfordert daher ein wenig mehr Arbeit als 1 Erg. Da diese Arbeitseinheit sehr klein ist, so erscheint es in vielen Fällen bequemer, ein dem Decimalsystem angehöriges Multiplum als grössere Einheit einzuführen und besonders zu benennen. So wird eine Arbeit von 10 Millionen Erg unter der Bezeichnung „Joule" (zu Ehren des englischen Physikers, dem wir die ersten genauen Bestimmungen des mechanischen Wärmeäquivalents verdanken) als „praktische" Arbeitseinheit oft benutzt.

Um uns von der Grösse einer Arbeitsleistung gleich einem Joule eine anschauliche Vorstellung zu machen, wollen wir die im I. Bande, S. 248 angestellte Betrachtungsweise hier kurz wiederholen.

Wir denken uns eine schiefe Ebene ABC von 1 m Länge und $\frac{1}{9{,}81} = 0{,}102$ m Höhe (Fig. 244), daraufgesetzt eine ohne Reibung bewegliche Maasse von 1 kg. Wir berechnen die Arbeitsleistungen erstens zur Hebung des Kilogramms in senkrechter Richtung um die Höhe $\frac{1}{9{,}81}$ m, dann zur Hinaufbewegung auf der schiefen Ebene auf dieselbe Höhe.

Fig. 244.



Arbeit zur Hebung längs AC:

Die Kraft ist gleich $981 . 1000 = 981\,000$ Dynen.

Der Weg ist gleich $\frac{100}{9{,}8}$ Centimeter.

Mithin die Arbeit $= \frac{981\,000 . 100}{9{,}81} = 10\,000\,000$ Erg $= 1$ Joule.

Arbeit zur Hebung längs BC:

Die Kraft ist eine Componente der ganzen Schwerkraft, nämlich $= \frac{981 . 1000}{9{,}81} = 100\,000$ Dynen.

Der Weg beträgt 100 Centimeter:

Mithin die Arbeit $= 100\,000 . 100 = 10\,000\,000$ Erg $= 1$ Joule.

Die numerische Rechnung bestätigt also den Satz, dass zur Hebung einer Last um eine bestimmte Höhendifferenz stets gleich viel Arbeit geleistet werden muss, unabhängig von dem Wege, auf welchem die Hebung erfolgte (Reibung natürlich ausgeschlossen).

Die Beziehung zwischen Joule und Meterkilogramm ist jedoch abhängig von der Acceleration der Schwere an dem Orte, wo diese Maasse verglichen werden. Es ist

$$1 \text{ Joule} = \frac{1 \text{ Meterkilogramm}^{1)}}{g},$$ wobei g in Metern zu messen.

[1]) Zur Zeit, als der erste Band dieses Lehrbuches geschrieben wurde, war die Nomenclatur der Maasseinheiten noch nicht feststehend und wurde

Eine Arbeit kann aber auch in anderer Weise geleistet werden, als in Form der Hebung einer Last; sie kann dazu verwendet werden, einem vorher ruhenden Körper von der Masse m eine Geschwindigkeit v zu ertheilen. Das Resultat der Arbeitsleistung ist in diesem Falle die sogenannte lebendige Kraft, welche berechnet wird durch $\frac{mv^2}{2}$ und gemessen durch dieselben Einheiten Erg oder Joule, wie die Hebearbeit. So z. B. können wir das Kilogramm in Fig. 244 einmal senkrecht fallen lassen längs des Weges CA, ein andermal (ohne Reibung) gleiten lassen über die schiefe Ebene längs des Weges CB.

Die Arbeit, welche in diesen beiden Fällen von der Schwerkraft geleistet wird, indem sie dem Kilogramm Geschwindigkeit giebt, muss gleich gross sein, da ja nach bekanntem Satze (Bd. I, S. 141) die Geschwindigkeit, sobald die gleiche Höhendifferenz zurückgelegt ist, ebenfalls dieselbe ist, obwohl Weglänge und Fallzeiten verschieden gross sind. Wir haben mit Rücksicht auf die bekannte Formel $v = \sqrt{rgs}$:

Senkrechter Fall längs CA:

$$v = \sqrt{2 \cdot 981 \cdot \frac{100}{9,8}} = \sqrt{2 . 10\,000 \text{ cm}},\ v^2 = 20\,000,\ m = 1000,$$

folglich die lebendige Kraft

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{20\,000 . 1000}{2} = 10\,000\,000 \text{ Erg} = 1 \text{ Joule}.$$

Fall über die schiefe Ebene CB:

$$v = \sqrt{2 \frac{981}{9,8} \cdot 100} = \sqrt{2 . 10\,000 \text{ cm}},\ v^2 = 20\,000,\ m = 1000,$$

folglich die lebendige Kraft

$$\frac{mv^2}{2} \text{ wiederum} = 10\,000\,000 \text{ Erg} = 1 \text{ Joule}.$$

Dass diese beiden lebendigen Kräfte, welche das Kilogramm, nachdem es die früher gewonnene Höhe durch senkrechten oder schiefen Fall wieder verloren hat, in Form erlangter Endgeschwindigkeit in sich aufgespeichert enthält, unter sich gleich und von der Grösse eines

statt Joule die Bezeichnung Watt gebraucht, womit man heute allgemein den „Effect", d. i. die Arbeit pro Secunde, zu messen pflegt. Die Definitionen auf S. 248 und 249 des ersten Bandes sind demgemäss durch folgende zu ersetzen:

Maass der Arbeit:

$$\text{Joule} = \frac{\text{Meterkilogramm}}{9,81},\ \text{Erg} = \frac{\text{Meterkilogramm}}{98,1 \text{ Millionen}};$$

Maass des Effectes:

$$\text{Watt} = \text{Joule pro Secunde} = \frac{\text{Meterkilogramm}}{9,81} \text{ pro Secunde} = \frac{\text{Dampfpferd}}{735}.$$

Joule sind, ist leicht begreiflich, da dieselben ja auf Kosten der früher geleisteten Hebearbeit zu Stande gekommen sind. Die Energie der Lage ist in Energie der Bewegung verwandelt worden, ohne dabei eine Aenderung ihrer Grösse zu erfahren, was erfahrungsgemäss unmöglich ist.

Es könnte nun aber doch scheinen, dass es möglich ist, das Kilogramm aus dem Niveau C auf das Niveau AB zu bringen, ohne dass als Aequivalent dafür eine andere Energie auftritt. Wenn wir z. B. das herabfallende oder herabgleitende Kilogramm im Niveau von AB durch einen Widerstand aufhalten, so wird ihm durch den Stoss alle Geschwindigkeit, also auch alle lebendige Kraft genommen, die früher aufgewendete Hebearbeit ist verbraucht, scheinbar ohne Ersatz. Man könnte ferner den senkrechten oder schiefen Fall durch Anbringung einer Reibung so verzögern, dass das Kilogramm ohne merkliche Endgeschwindigkeit im Niveau AB ankommt. Auch in diesem Falle wäre keine lebendige Kraft als Ersatz vorhanden.

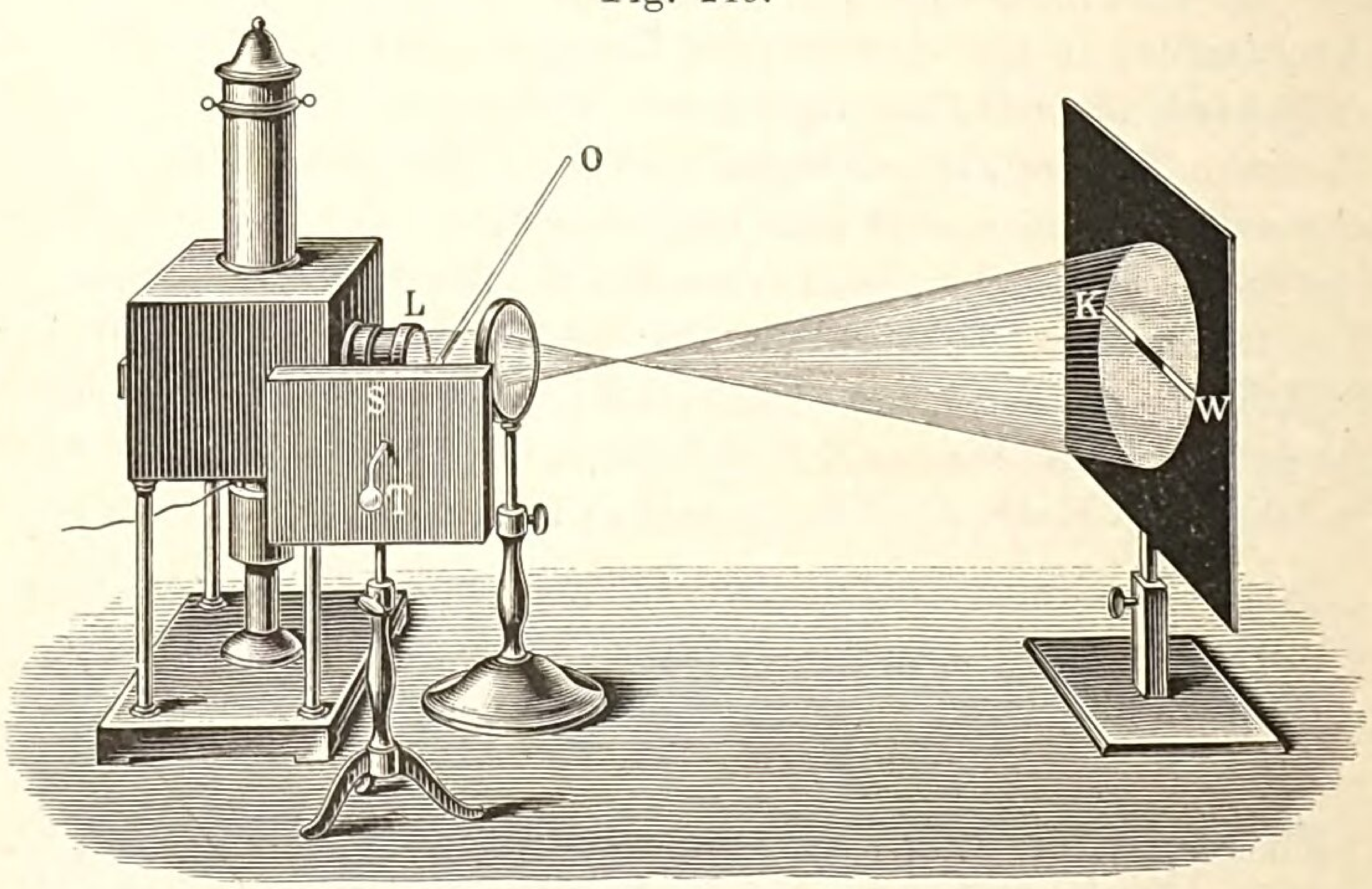
Es lässt sich nun zeigen, dass in diesen und ähnlichen Fällen die mechanische Energie in Wärme verwandelt wird, worüber wir im folgenden Paragraphen Versuche beschreiben wollen.

Entstehung von Wärme durch Stoss und Reibung. 109

Es sollen hier zunächst nur einige qualitative Versuche beschrieben werden, welche zeigen, dass beim Stoss und bei der Reibung sowohl fester als flüssiger und gasförmiger Körper Wärme entsteht. Da die hierbei erhaltenen Wärmemengen oft so geringfügig sind, dass sie sich nur mit empfindlichen Thermometern nachweisen lassen, so muss man sich für Vorlesungsversuche besonderer Anordnungen bedienen. Tyndall benutzte dazu eine empfindliche Thermosäule mit Galvanometer, welche das Missliche hat, dass dieselbe in der Regel erst in späteren Vorträgen erklärt werden kann. Der Verfasser bediente sich statt dessen mit gutem Erfolge eines einfachen Luftthermometers, bestehend aus einer Thermometerröhre mit angesetzter Glaskugel, deren Luftinhalt durch einen Index von gefärbtem Weingeist abgesperrt ist. Fig. 245 (a. f. S.) zeigt die Anordnung des Versuches. Die rechtwinklig umgebogene Thermometerröhre TO wird durch die Oeffnung eines doppelten Schirmes S gesteckt und in den Objectenraum eines Projectionsapparates L (Bd. II, Abtheilung I, §. 302) eingeschoben, so dass von dem rothen Weingeistfaden ein vergrössertes Bild KW auf einem Schirme entsteht. Es gelingt leicht, den Faden an die richtige Stelle zu bringen, wo er dann nahezu ruhig stehen bleibt, so lange die Kugel des Thermometers keine Temperaturänderung erleidet. Mit diesem Apparate kann man alle die hier einschlägigen Experimente anstellen, da er eine grosse Empfindlichkeit besitzt; jedoch eignet er sich nicht zu messenden Versuchen.

Stoss fester Körper. Ein cylindrisches Bleistück von 1 kg Gewicht ist am einen Ende stumpf kegelförmig zugespitzt, am anderen Ende mit einem Handgriff versehen. Man überzeugt sich zuerst, dass das Bleistück bei der Berührung der Thermometerkugel mit der stumpfen Spitze keine Wärmewirkung zeigt. Hierauf lässt man es mehrmals aus der Höhe von 102 cm auf eine schlecht leitende Unterlage (Stein-

Fig. 245.



platte) fallen, wobei man es immer nur am Handgriffe anfasst. Nachdem so bei jedem Falle 10 Joule Arbeit verbraucht werden, zeigt die Bleispitze am Thermometer nach jedem neuen Falle steigende Erwärmung an. Ein Theil der entwickelten Wärme steckt in der gestossenen Unterlage, ausserdem wurde ein Theil der Arbeit zur Erzeugung von Schall etc. verbraucht.

Reibung fester Körper. Man befestigt am Bleistücke eine Schnur, wickelt dieselbe einmal um eine Glasröhre, welche man nahe am Ende etwas dünner ausgezogen hat und lässt nun, indem man das andere Schnurende mit der Hand allmälig nachlässt, das Bleistück langsam zur Erde gleiten, so dass es ohne merkliche Geschwindigkeit, also auch ohne lebendige Kraft daselbst ankommt. Das vorher auf gleicher Temperatur befindliche Glasrohr zeigt nachher die Erwärmung an. Man kann den Versuch auch so einrichten, dass die Schnur direct über das in diesem Falle cylindrische Gefäss des Thermometers gewickelt wird. Auch hier kommt natürlich nur ein Theil der Wärme zur Wirkung, ein anderer Theil bleibt in der reibenden Schnur aufgespeichert.

Wenn wir über eine Rolle mit fixer Axe eine Schnur legen und an beide Enden derselben je ein Kilogrammgewicht anhängen, so tritt zunächst keine Bewegung ein. Uebertragen wir von aussen dem einen Kilogrammstücke eine Bewegung, indem wir z. B. dasselbe etwas nach

abwärts stossen, so beginnt dasselbe zu sinken, das Gegengewicht zu steigen und diese Bewegung dauert gleichförmig fort, falls die Axenreibung gleich Null gesetzt werden kann. Nehmen wir nach Zurücklegung von einem Meter Fallhöhe die früher von aussen übertragene lebendige Kraft wieder zurück, indem wir mit der Hand den Stoss des Gewichtsstückes aufnehmen, so ist auf der einen Seite eine Arbeitseinheit verbraucht, auf der anderen Seite eine solche geleistet worden. Der Arbeitsvorrath des Apparates wurde also nicht vermindert.

Verkleinern wir aber das Gegengewicht auf $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$ kg, so wird für den Verbrauch eines ganzen Kilogrammmeters auf der einen Seite, auf der Gegenseite nur $^1/_2$, $^1/_5$, $^1/_{10}$ kgm, zurückgewonnen, also der Rest davon, nämlich $^1/_2$, $^4/_5$, $^9/_{10}$ Arbeitseinheiten in andere Form übergeführt, und zwar entweder in lebendige Kraft, welche durch die gesteigerte Endgeschwindigkeit zum Ausdruck kommt, oder in Wärme, wenn wir durch Reibung diese Endgeschwindigkeit auf Null reduciren. Um dies experimentell nachzuweisen, drückt man einen Metallknopf, welcher an einem Holzstiele befestigt ist, an die mit Tuch oder Leder überzogene Rolle so stark an, dass in Folge der Reibung das sinkende Gewicht am Ende seines Fallraumes ohne Geschwindigkeit ankommt. Berührt man sodann mit dem Knopfe das Thermometer T des Apparates Fig. 245, so zeigt sich die Erwärmung und zwar in um so höherem Grade, je kleiner das gehobene Gegengewicht, also je grösser die verbrauchte Arbeit war.

Die Anstellung dieses Versuches ist instructiver als viele andere Versuche von Erwärmung durch Reibung, weil hierbei nicht bloss das Entstehen von Wärme, sondern auch das gleichzeitige Verschwinden von Arbeit demonstrirt werden kann.

Eine kleine Säge, ein Bohrer, eine Messerklinge, vorher ohne Wirkung auf das Thermometer, zeigen Wärmewirkung, nachdem man mit denselben gesägt, gebohrt, geschnitten hat.

Bei allen diesen Versuchen könnte man vielleicht den Einwand erheben (und derselbe ist seiner Zeit erhoben worden), dass durch die Manipulationen die gestossenen oder geriebenen Körper in ihrer Dichte und damit ihrer Wärmecapacität verändert werden und sich daraus das Freiwerden der Wärme erkläre. Allein abgesehen von der allein schon entscheidenden Thatsache, dass man aus demselben Körper durch Wiederholung des Stosses oder der Reibung nach und nach beliebige Mengen von Wärme entwickeln kann, entfällt dieser Einwand beim Stoss und der Reibung von Flüssigkeiten, deren Dichte und Wärmecapacität hierbei nicht geändert wird.

Stoss und Reibung von Flüssigkeiten. Man giesst in ein hohes cylindrisches Glasgefäss mit Stöpsel eine Quantität Quecksilber, von dem man sich überzeugt, dass es am Thermometer ohne Wirkung ist. Dann lässt man dasselbe durch oftmaliges Umkehren und Aufrichten des Gefässes wiederholt aufstossen oder schüttelt das Gefäss

tüchtig durch, wobei man darauf achtet, dasselbe nicht mit den Händen zu erwärmen. Nach einiger Zeit giesst man das Quecksilber über die Thermometerkugel in eine Schale und erhält deutliche Wärmewirkung. Auch Wasser kann auf diese Weise erwärmt werden, wie J. R. Mayer schon 1842 gezeigt hat. An hohen Wasserfällen hat das Wasser nach dem Fall etwas höhere Temperatur als vorher (ungefähr $^1/_{10}$ Grad für 43 m Fallhöhe).

Stoss und Reibung von Gasen. Man bringt die Mündung eines Blasebalges nahe an die Kugel des Luftthermometers und stösst rasch die Luft gegen dieselbe. Es zeigt Erwärmung an. Pumpt man aber Luft in ein Reservoir, so dass in demselben ein hoher Druck herrscht (Kohlensäurerecipient, Fig. 156, S. 259), lässt diese Luft sich wieder auf die Zimmertemperatur abkühlen und dann aus einiger Distanz gegen die Thermometerkugel ausströmen, so zeigt sich Kältewirkung. In diesem Falle leistet die Luft Arbeit, indem sie den Atmosphärendruck überwindet, und da sie dazu Wärme verbraucht, die sie der Umgebung entzieht, so entsteht Kältewirkung (Versuch von Tyndall).

Dieselben zwei entgegengesetzten Wirkungen lassen sich in ähnlicher Weise durch den Luftstrom, den wir aus dem Munde blasen, hervorbringen. Beim Hauchen treiben wir warme Luft aus der Lunge ohne erhebliche Compression zum Munde heraus. Dieselbe bleibt deshalb warm.

Beim Blasen, wobei wir die Luft in der Mundhöhle comprimiren und dann durch die verengte Mundöffnung ausströmen lassen, giebt die Luft die durch die Compression erzeugte Wärme an die Wände des Mundes und an die Lippenränder ab, entweicht also ebenfalls nahezu mit der Körpertemperatur, aber im comprimirten Zustande. Bei der Ausdehnung sinkt dann ihre Temperatur herab, daher ist dieser Luftstrom kühl. Dazu kommt dann allerdings noch in vielen Fällen die abkühlende Wirkung der durch den Luftstrom gesteigerten Verdampfung, wenn die bestrichenen Oberflächen feucht sind.

Ausser den beschriebenen feineren Versuchen lassen sich nun noch solche anstellen, bei denen viel grössere Wärmemengen erzeugt werden, weil die aufgewendete (verbrauchte) Arbeit viel grösser ist.

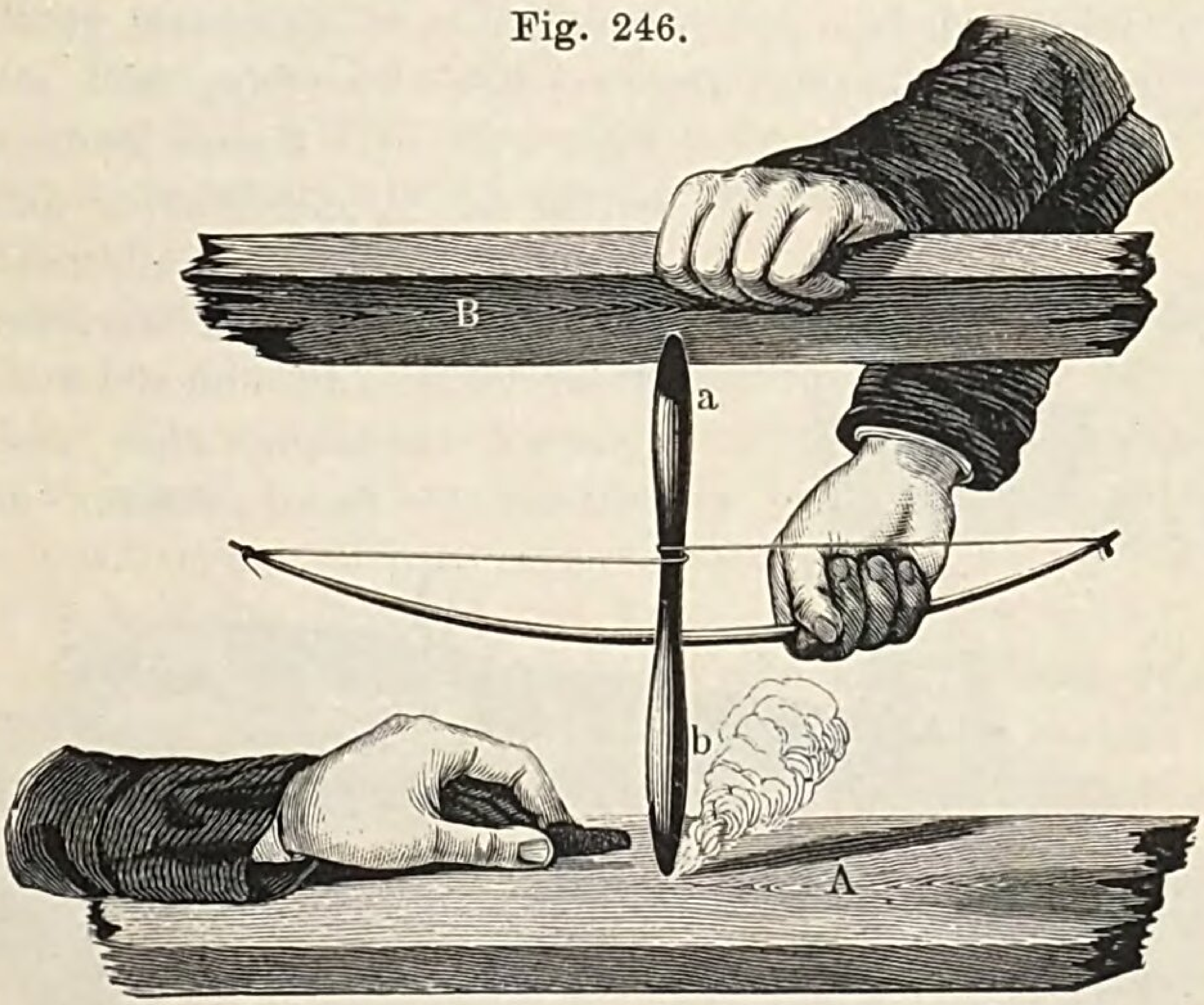
Fig. 246 zeigt eine Vorrichtung, deren sich die Dacota-Indianer zum Feuermachen bedienen. Ein ungefähr 15 cm langer, an beiden Enden etwas zugespitzter Stab *a b* von hartem, trockenem Holze wird in eine kleine Vertiefung des Brettes *A* eingesetzt, auf das obere Ende das Brett *B* aufgedrückt und dann auf die aus der Figur ersichtliche Weise der Stab in rasche Drehung versetzt. Sobald sich Feuer zeigt, nähert eine zweite Person ein Stück Feuerschwamm, um dasselbe zu entzünden.

Bei diesem Versuche, wie bei der Erwärmung beim Sägen, Bohren, Feilen etc., wird zunächst durch die menschliche Muskelkraft eine Quantität Arbeit aufgewendet, um dem Instrumente lebendige Kraft

zu ertheilen. Da aber in Folge der Reibung die Geschwindigkeit eine geringere wird, als sie ohne Reibung sein würde, so kommt nicht die ganze äquivalente Menge lebendiger Kraft wirklich zum Vorschein, sondern es wird ein Theil derselben in Wärme verwandelt. Nicht die Bewegung also, welche noch übrig geblieben, sondern vielmehr jene, welche durch die Reibung aufgehoben wurde, ist die Quelle der Wärme.

Die ersten wissenschaftlichen Versuche über die Entwickelung von Wärme durch Reibung sind wohl die, welche Graf Rumford in der

Fig. 246.



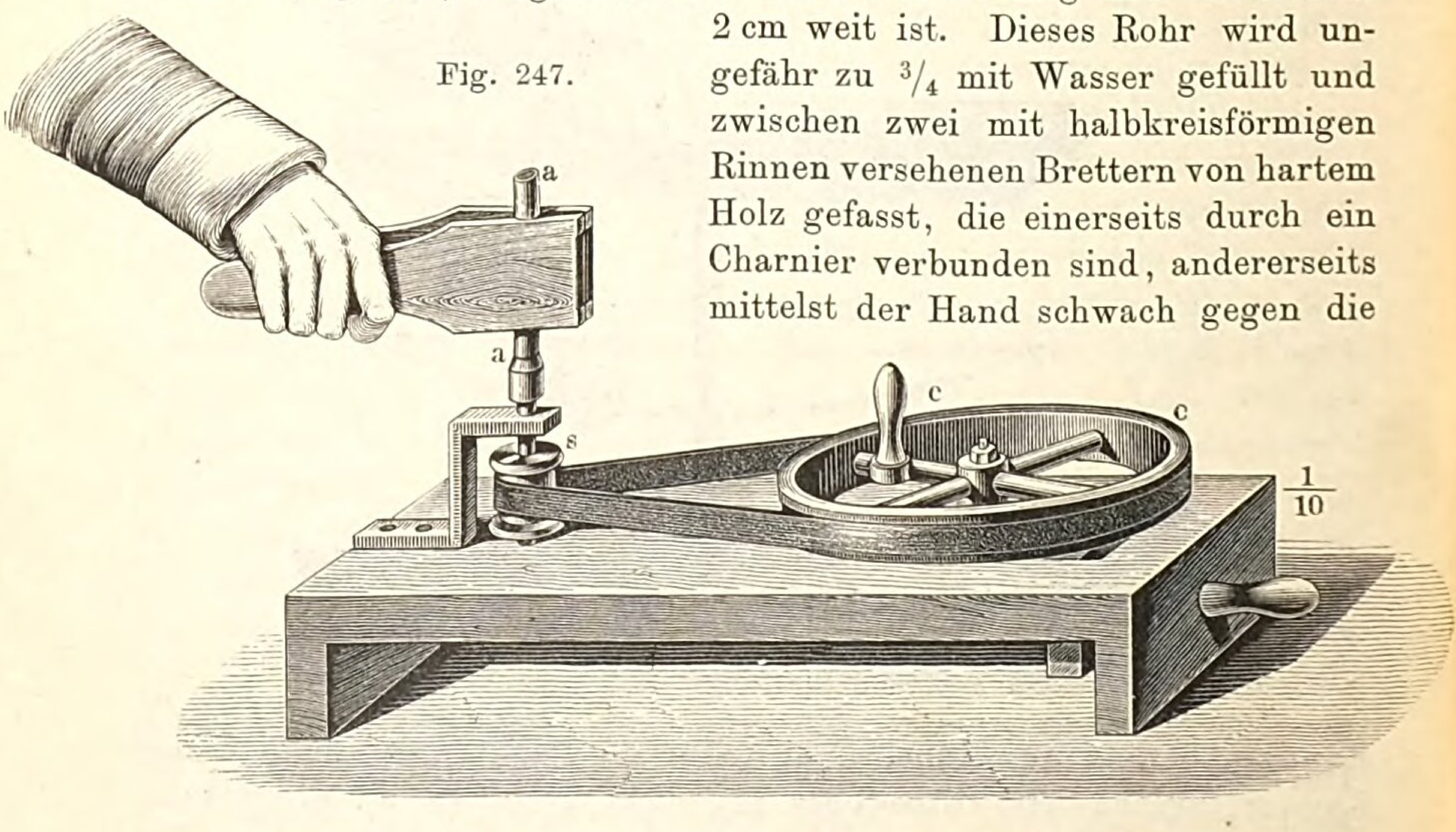
Kanonenbohrerei zu München anstellte[1]). Damit die Mündung der Kanone, welche beim Gusse oben ist, nicht porös werde, giesst man noch ein cylindrisches massives Metallstück darauf, welches man den verlorenen Kopf nennt. Aus dem verlorenen Kopfe eines metallenen Sechspfünders liess Rumford einen 26 cm langen und 18 cm dicken Cylinder drehen, welcher mit der Kanone nur noch durch einen kleinen Hals zusammenhing. Bei einem der von Rumford angestellten Versuche befand sich dieser Cylinder (dessen Axe gleich der Axe der Kanone und des Bohrers wie gewöhnlich horizontal lag) in der Mitte eines hölzernen, oben offenen Kastens; durch die eine Seitenwand des Kastens ging der erwähnte Hals wasserdicht hindurch, aber so, dass er sich darin drehen konnte. In der gegenüberstehenden Wand war die eiserne Bohrstange befestigt. In den Kasten wurden 9 kg Wasser gegossen. Die Umdrehung der Kanone und des mit Wasser umgebenen Cylinders, also auch die damit verbundene Bohrung des letzteren, wurde durch Pferdekraft bewerkstelligt. Bei 32 Umdrehungen in der Minute war die Temperatur des Wassers nach einer Stunde auf 41° C.,

[1]) Gilbert's Ann. 12, 554.

nach $1^1/_2$ Stunden auf 61° C., nach zwei Stunden auf 81° C. gestiegen. $2^1/_2$ Stunden nach Beginn des Versuches gerieth das Wasser zum Erstaunen aller Umstehenden wirklich ins Kochen. Zu der Temperatur des siedenden Wassers waren auch der Cylinder und die Bohrstange erwärmt. Es hatten sich während der $2^1/_2$ Stunden 4145 Gran Bohrspänchen abgerieben.

In dieser Form lässt sich der Rumford'sche Versuch nicht leicht wiederholen, Tyndall hat aber das gleiche Resultat durch einen sehr eleganten Vorlesungsversuch erreicht. Auf die Rotationsaxe einer Schwungmaschine wird ein messingenes, oben offenes, unten geschlossenes Rohr *a* (Fig. 247) aufgeschraubt, welches 12 cm lang und etwas über 2 cm weit ist. Dieses Rohr wird ungefähr zu $^3/_4$ mit Wasser gefüllt und zwischen zwei mit halbkreisförmigen Rinnen versehenen Brettern von hartem Holz gefasst, die einerseits durch ein Charnier verbunden sind, andererseits mittelst der Hand schwach gegen die

Fig. 247.



Röhre angedrückt werden. Wenn nun die Schwungmaschine in rasche Rotation versetzt wird, so findet am Umfange der Röhre eine so starke Reibung statt, dass die Temperatur des Wassers rasch steigt, wie man leicht mittelst eines Thermometers zeigen kann, und endlich die Temperatur des Siedepunktes erreicht. — Schliesst man die Röhre luftdicht durch einen nicht allzu fest sitzenden Kork, so wird derselbe durch die Spannkraft der entwickelten Dämpfe fortgeschleudert. Rose'sches Metallgemisch kommt in der Röhre binnen kurzer Zeit zum Schmelzen.

H. Davy brachte durch Reibung zwei Eisstücke in einem luftleeren unter den Gefrierpunkt erkalteten Raum zum Schmelzen.

Das Feuermachen mit Stahl und Stein beruht gleichfalls nur auf der Anwendung der durch Reiben entwickelten Wärme, welche hinreicht, um einzelne abgerissene Stahlpartikelchen zum Glühen zu erhitzen, und die jetzt allgemein verbreiteten Streichzündhölzchen werden ebenfalls durch die Wärme entzündet, welche schon durch eine gelinde Reibung der Zündmasse entwickelt wird.

Wird ein schnell fahrender Eisenbahnzug rasch gebremst, so fangen die reibenden Holzbacken zu rauchen, ja selbst zu brennen an, da eine grosse Quantität lebendiger Kraft in Wärme verwandelt wird, während früher die Wärme des Dampfkessels in Arbeit und lebendige Kraft verwandelt wurde.

Auch durch innere Reibung kann Wärme erzeugt werden. Biegt man mittelst zweier Breitzangen ein kurzes Stück Kupferdraht rasch mehrere Male hin und her, so zeigt es sich nachher am Thermometer warm, ebenso eine Stange Zinn, die man an den Enden haltend in der Mitte mehrmals im Winkel abbiegt und wieder geradestreckt. Beim Stoss und Deformiren elastischer Körper dagegen entsteht keine Wärme, da bei Wiederherstellung der ursprünglichen Form auch keine Arbeit verbraucht ist (§. 83 des ersten Bandes).

Entstehung von Wärme durch Compression. Alle 110
Körper werden durch Compression erwärmt. Man kann dies z. B. beim Prägen der Münzen beobachten. Bei tropfbaren Flüssigkeiten lässt sich die Erwärmung im Oersted'schen Compressionsapparate zeigen. Für die gasförmigen Körper eignet sich recht gut der in Fig. 248 (a. f. S.) dargestellte Apparat von Favre und Silbermann.

In einem metallenen Stiefel lässt sich ein luftdicht schliessender Kolben auf- und abschieben. Im unteren Theile des Stiefels sind Oeffnungen angebracht, die mit Glas luftdicht verschlossen sind, so dass man durch diese Oeffnungen hindurch ein auf dem Boden des Apparates stehendes Breguet'sches Thermometer beobachten kann.

Die Gase werden in den Stiefel mittelst zweier Röhren eingeführt; die eine ist an dem Boden des Apparates angebracht und mit einem Hahn verschliessbar, die Oeffnung der anderen liegt gerade unter dem Kolben, wenn dieser seinen höchsten Stand hat.

Die Bewegung des Kolbens wird mittelst eines mit der Kolbenstange durch ein Watt'sches Parallelogramm verbundenen Hebels bewerkstelligt. Die Arretirung des Kolbens an bestimmten Stellen des Cylinders wird dadurch bewirkt, dass der Hebel durch Bolzen an den entsprechenden Stellen seiner Bahn angehalten wird.

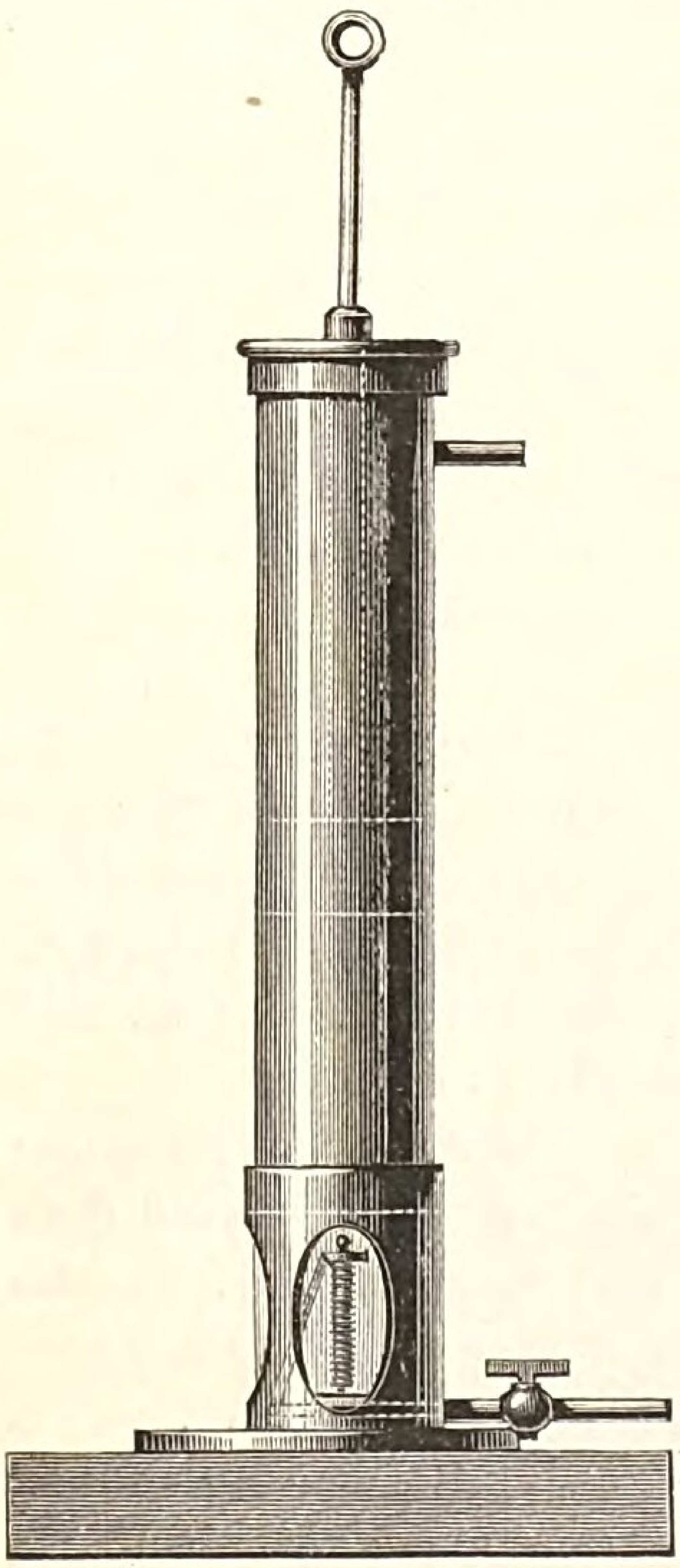
Als der Stiefel ganz mit Luft unter dem Drucke der Atmosphäre und von der Temperatur der Umgebung gefüllt war, wurde dieselbe rasch auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens zusammengepresst, und dabei stieg das Thermometer um 13,2°.

Nachdem die eingeschlossene comprimirte Luft sich wieder bis zur Temperatur der Umgebung abgekühlt hatte, wurde der Kolben rasch in seine erste Stellung zurückgezogen und dabei sank das Thermometer um 12,8°.

Die Temperaturerhöhung durch Compression der Luft lässt sich auch mit Hülfe des pneumatischen Feuerzeuges erläutern. Dieser Apparat besteht aus einer messingenen oder besser aus einer

dickwandigen gläsernen, unten geschlossenen Röhre (Fig. 249), in welcher sich ein aus Lederscheiben gebildeter, fest an die Wand an-

Fig. 248.



$\frac{1}{4}$

Fig. 249.

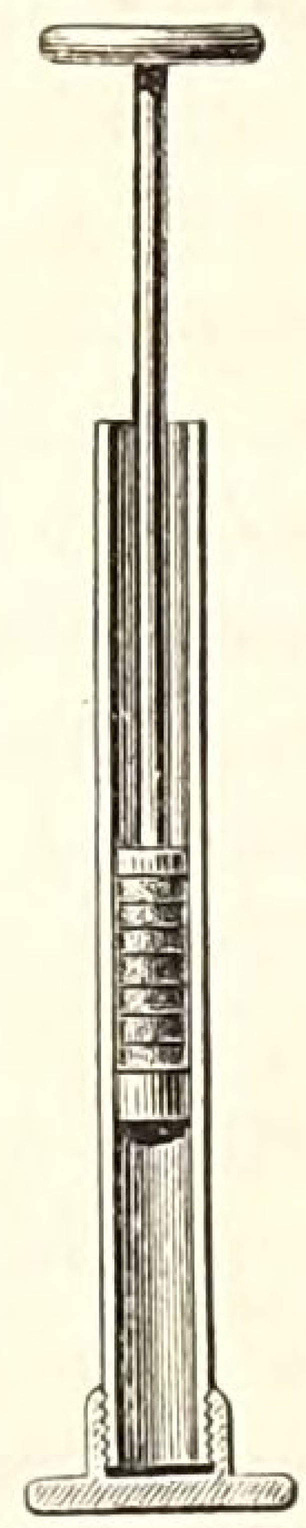


Fig. 250.

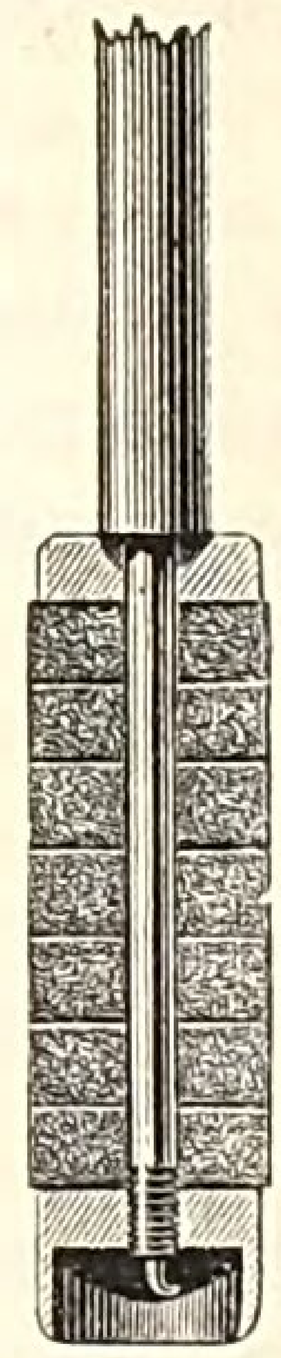
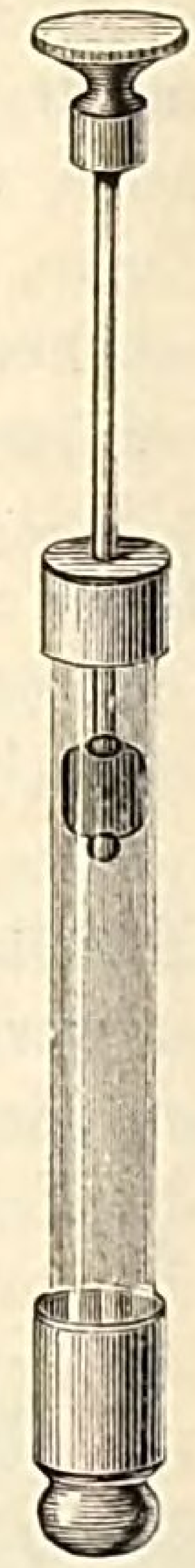


Fig. 251.



schliessender Kolben auf- und abschieben lässt. Dieser Kolben, welcher mit Oel bestrichen sein muss, damit er bei gutem Schluss doch möglichst leicht geht, ist in Fig. 250 in natürlicher Grösse im Durchschnitt dargestellt. Nachdem in die untere Höhlung dieses Kolbens etwas Zunder eingesteckt worden ist, wird er oben in das offene Ende der Röhre hineingeführt und so ein gewisses Luftquantum in derselben abgesperrt. Wenn nun aber, während das geschlossene Ende des Rohres gegen eine feste Widerlage angestemmt ist, der Kolben durch einen kräftigen Schlag fast bis auf den Boden des Rohres hinabgetrieben und dann rasch wieder herausgezogen wird, so brennt der Schwamm in der Höhlung des Kolbens.

Die bei dem Einstecken des Kolbens abgesperrte Luft wird bei dem raschen Niederdrücken des Kolbens stark comprimirt und die in Folge dieser Compression stattfindende Wärmeentwickelung ist bedeutend genug, um den Schwamm zu entzünden.

Diesen Versuch hat Tyndall auf eine sehr nette Weise abgeändert. In die Röhre eines starken, gläsernen, pneumatischen Feuerzeuges, Fig. 251, bringt man ein Stückchen Baumwolle, welches mit Schwefelkohlenstoff getränkt ist. Beim raschen Zusammenpressen der Luft in der Röhre zeigt sich dann ein Lichtblitz innerhalb derselben. Die

durch den Druck entstandene Wärme genügt, um den Dampf zu entzünden. Nach A. W. Hofmann kann man auch ein erbsengrosses Bällchen Schiessbaumwolle anwenden.

Wir kommen auf die Wärmeerzeugung durch Compression später noch ausführlicher zurück.

Quantitative Versuche über die Entstehung von Wärme durch Reibung. Mechanisches Aequivalent der Wärme. Die sämmtlichen Methoden zur Bestimmung des Wärmeäquivalentes lassen sich in zwei Gruppen theilen. In der ersten Gruppe wird untersucht, wie viel Wärme aus einer gegebenen Menge Arbeit entsteht, in der zweiten, wie viel Arbeit aus einer gegebenen Wärmemenge erhalten werden kann. 111

Bei den ersten Methoden handelt es sich also darum, durch Reibung, Stoss oder Compression eine genau gemessene Anzahl von Arbeitseinheiten in Wärme zu verwandeln, letztere sorgfältig zu sammeln und calorimetrisch zu messen.

Diese Methode mittelst Reibung hat insbesondere der englische Ingenieur James Prescott Joule in Manchester in Anwendung gebracht. Diesem Physiker gebührt das unbestrittene Verdienst, durch seine mit eminentem Scharfsinn und grösster Ausdauer ausgeführten Messungen den ersten genauen Werth des mechanischen Wärmeäquivalentes ermittelt zu haben. Eine nähere Beschreibung seiner Versuche findet sich in seinen gesammelten Abhandlungen [1]). Die früheste der Abhandlungen wurde am 21. August 1843 vorgetragen [2]). In diesem Jahre machte Joule die Beobachtung, dass beim Durchgange des Wassers durch enge Röhren Wärme erzeugt wird, und zwar, dass eine mechanische Kraft von 770 Fusspfunden verbraucht wird, um die Temperatur von $^1/_2$ kg Wasser um 1^0 F. zu erhöhen, woraus sich berechnen lässt, dass hier zur Erzeugung von einer Wärmeeinheit ein Aufwand von 421 Kilogrammometern erforderlich ist, ein Resultat, welches, wie wir sehen werden, von dem durch Compression der Luft erhaltenen nicht viel verschieden ist.

Die berühmtesten Versuche Joule's sind jedoch jene, welche auf der Reibung von Wasser, Quecksilber und Gusseisen beruhen.

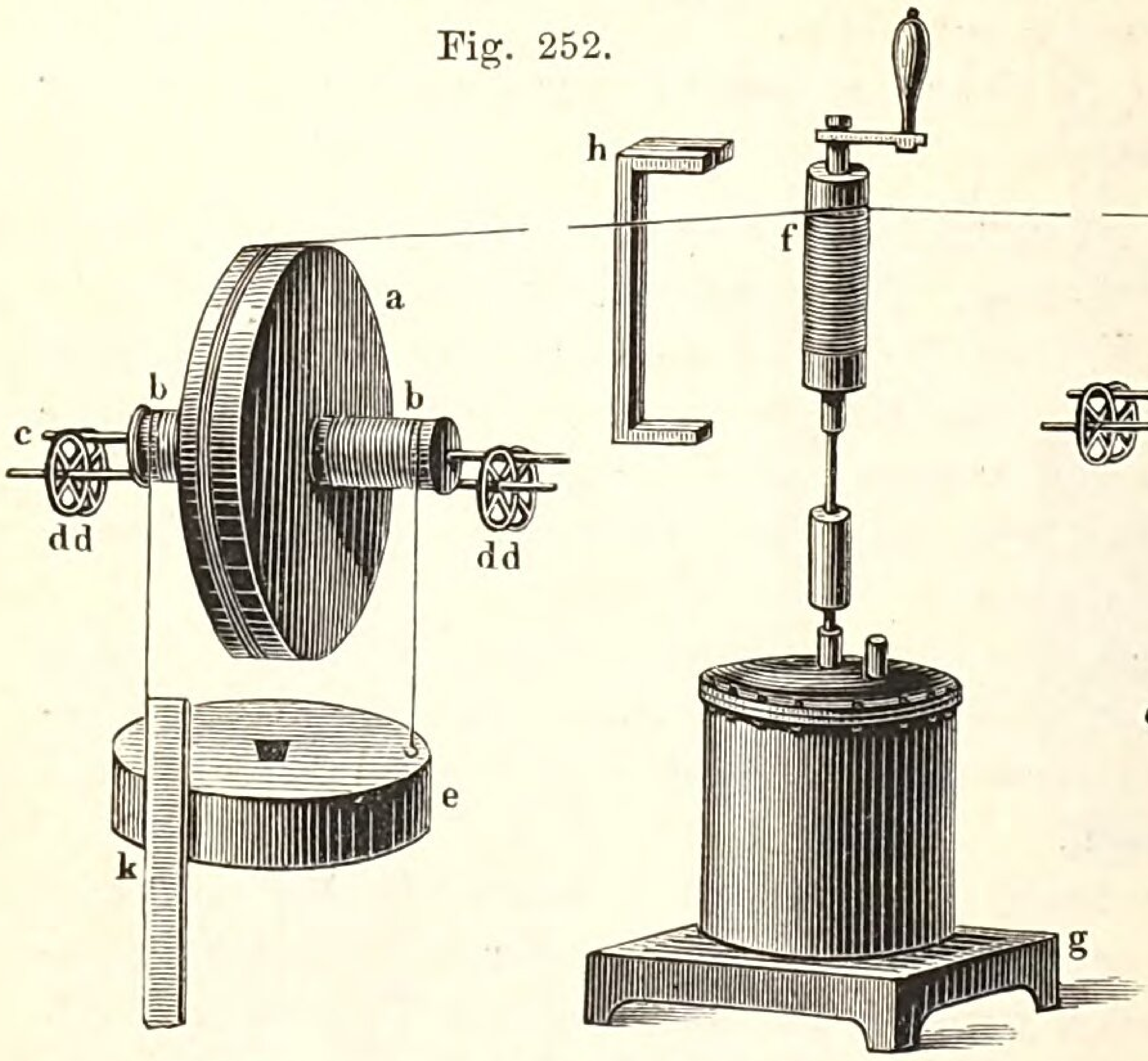
In einem kupfernen Gefässe A, Fig. 252 (a. f. S.), war um eine verticale Axe ein Schaufelrad drehbar, dessen Einrichtung aus Fig. 253 zu ersehen ist; acht Schaufeln von Messingblech, 45^0 von einander abstehend, befinden sich in der Höhe h, acht andere in der Höhe g. Sie bewegen sich zwischen Metallplatten, welche an der Wand des Gefässes befestigt sind, und von denen vier, um einen rechten Winkel von einander abstehend, sich in der Höhe von f, vier andere in der Höhe von c befanden.

[1]) Joule, „Das mechanische Wärmeäquivalent". Deutsch von J. W. Spengel, Braunschweig 1872.

[2]) Phil. Mag., Ser. III, Bd. XXIII.

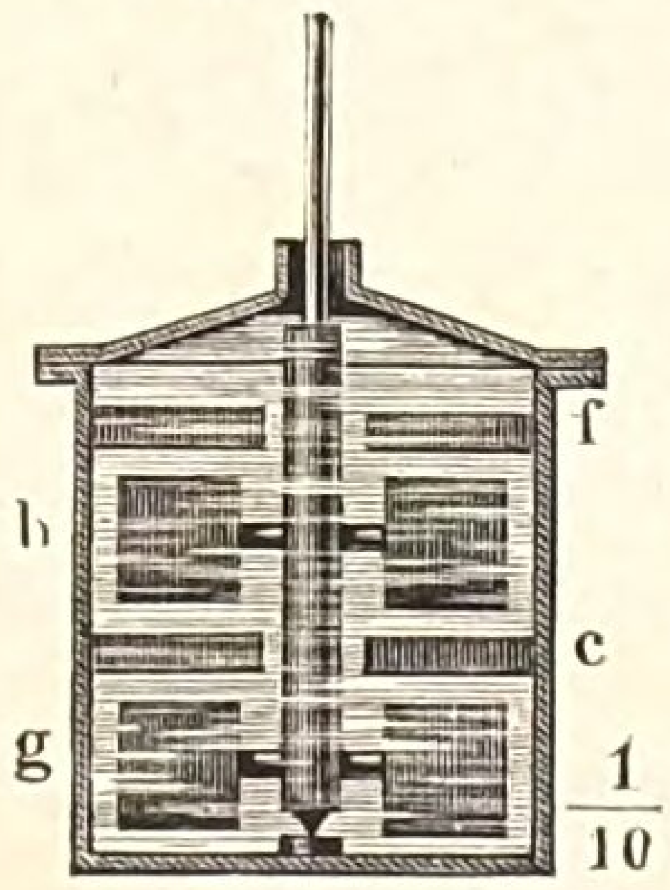
Das Gefäss *A*, welches auf einem Schemel von Holz stand, wurde mit Wasser gefüllt und dann die Umdrehung des Schaufelrades in der

Fig. 252.



aus der Figur ersichtlichen Weise durch die Gewichte *e*, *e* bewerkstelligt, welche durch ihr Niedersinken die Axe des Schaufelrades in gleicher Richtung in Bewegung setzten und welche ungefähr eine Höhe von 1,7 m zu durchfallen hatten. Nachdem dieselben auf dem Boden angekommen waren, wurde mittelst der Vorrichtung *h* die Verbindung der Walze *f* mit der Umdrehungsaxe des Schaufelrades gelöst, die Gewichte *e*, *e* wieder aufgewunden, und dann dieselbe Operation wiederholt. Nachdem dies 20 mal geschehen war, wurde die Temperaturerhöhung gemessen, welche auf diese Weise im Wasser des Behälters *A* hervorgebracht worden war, und welche ungefähr 0,6° F. betrug.

Fig. 253.



Die zur Hervorbringung dieses Effectes verwendete mechanische Kraft ergiebt sich, wenn man die Grösse der Gewichte mit dem Gesammtfallraum multiplicirt, welchen sie durchlaufen haben, wobei jedoch die lebendige Kraft in Abzug zu bringen ist, mit welcher die Gewichte jedesmal am Ende der Bahn ankommen.

In der erwähnten Weise hat nun Joule eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, und berechnete aus ihnen, als Mittel nach Anbringung der nöthigen Correctionen, dass ein Aufwand von 773,64 Fusspfund unter den erwähnten Umständen so viel Wärme entwickelt als nöthig ist, um die Temperatur von 1 Pfd. Wasser um 1° F. zu erhöhen, oder im metrischen Maasse: dass eine Wärmeeinheit das calo-

rische Aequivalent eines Arbeitsaufwandes von 424,9 Kilogrammometern ist.

Die Reibung eines eisernen Schaufelrades in Quecksilber ergab die Zahlen 425,0 und 426,2, und die Reibung gusseiserner Platten an einander 426,7 und 425,5. Als Mittel der genauesten Bestimmungen hat Joule den Werth 424,9 angegeben.

Ein von diesem nicht sehr verschiedenes Resultat erhielt Joule, als er die Wärmemenge, welche in den Windungen eines Elektromagnetes frei wird, wenn derselbe zwischen kräftigen Magnetpolen rotirt, mit der mechanischen Kraft verglich, welche zur Hervorbringung dieser Rotation nöthig ist[1]). Die in den Windungen des rotirenden Elektromagnetes entwickelte Wärme wurde dadurch bestimmt, dass derselbe in der Weise in einer Glasröhre steckte, dass der Zwischenraum zwischen dem Elektromagneten und der Glaswand ein nach allen Seiten verschliessbares Gefäss bildete, welches mit Wasser gefüllt wurde. Durch die bei der Rotation des Elektromagnets entwickelte Wärme wurde die Temperatur des denselben umgebenden Wassers erhöht und diese Temperaturerhöhung gemessen. — Um die mechanische Kraft bestimmen zu können, welche zur Hervorbringung der Rotation erforderlich ist, wurde um die Verlängerung der Rotationsaxe eine Schnur gewickelt und durch ein an dieser Schnur hängendes Gewicht die Umdrehung des Elektromagnetes bewerkstelligt. Aus diesen Versuchen berechnete Joule, dass zur Hervorbringung einer Wärmemenge, welche 1 Pfd. Wasser um 1° F. zu erhöhen im Stande ist, eine mechanische Kraft von 838 Fusspfunden nöthig sei, also eine Wärmeeinheit entsprechend ist einem Arbeitsaufwande von 460 Kilogrammometern.

Favre[2]) untersuchte die Wärmeentwickelung bei der Reibung von Stahl auf Stahl in dem Quecksilbercalorimeter und erhielt das Aequivalent 413.

Ingenieur Hirn in Colmar leitete aus seinen Versuchen[3]) über den Ausfluss des Wassers unter hohem Drucke den Werth 433 ab.

Um den so wichtigen Versuch der Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents durch Reibung als Vorlesungsversuch zu zeigen, hat J. Puluj[4]) den in Fig. 254 (a. f. S.) abgebildeten Apparat construirt. Christiansen hat denselben dann in der Weise abgeändert, dass er dem Originalversuche von Joule ähnlicher geworden ist.

Auf der verticalen Axe einer Schwungmaschine ist in Wärme isolirender Weise der stählerne Hohlkegel *k* conaxial befestigt. Ein ganz gleicher zweiter Hohlkegel, welcher in den ersteren lose hinein-

[1]) Phil. Mag., Bd. XXIII.

[2]) Compt. rend., Vol. XLVI.

[3]) Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur 1858.

[4]) J. Puluj, Wien. Akad. Ber. **71**, 677; auch Pogg. Ann. **157**, 437.

gesteckt ist, trägt an seinem Deckel einen Hebelarm gh, dessen Ende h auf einem Kreisbogen spielt.

Ein an diesem Ende befestigter, über eine verticale Rolle r gelegter Faden trägt eine Belastungsschale s, wodurch es möglich wird, eine Zugkraft von bestimmter Grösse in der Richtung senkrecht auf den Hebel auszuüben. Das Innere des zweiten Stahlkegels wird mit Quecksilber ausgefüllt, dessen Temperatur durch ein Thermometer t gemessen werden kann, welches den Deckel längs der Axe durchsetzt.

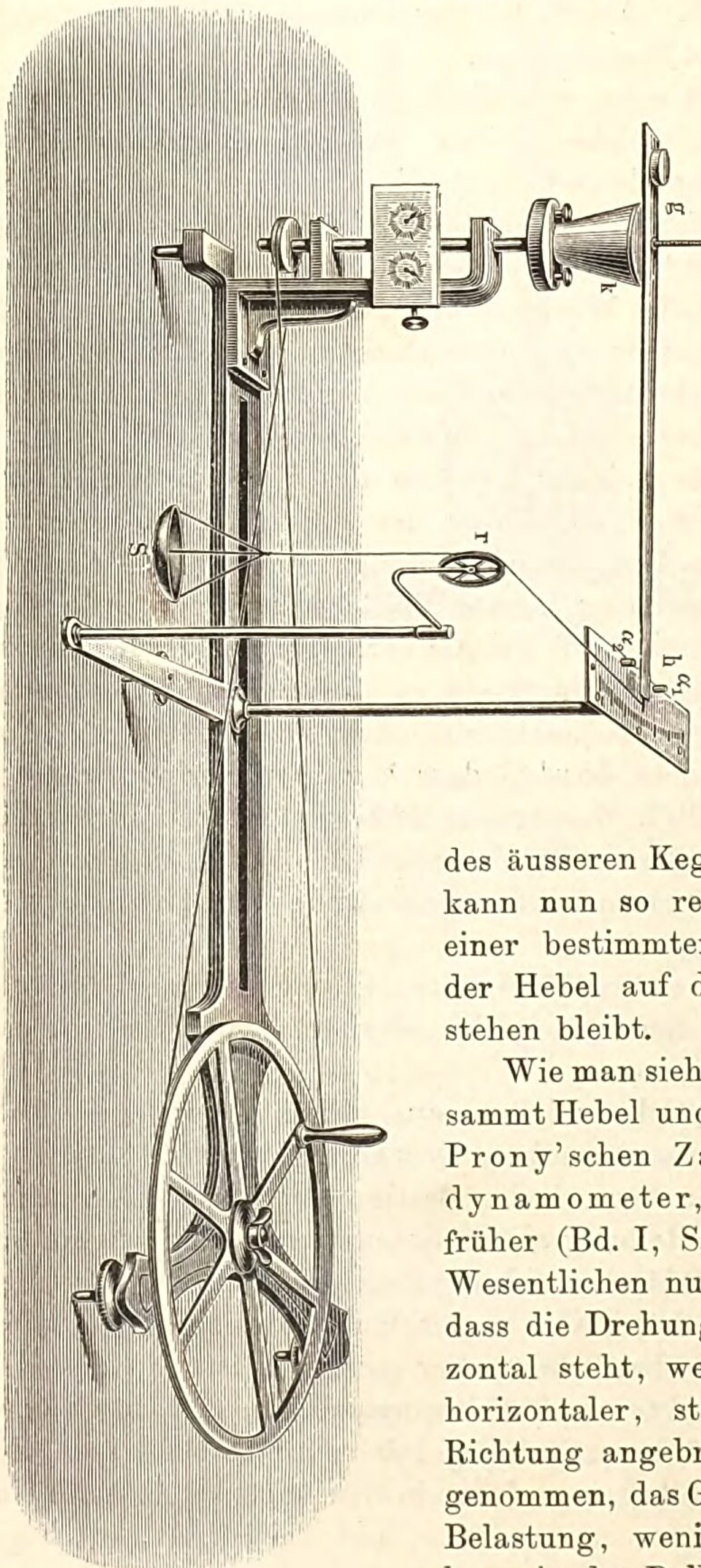


Fig. 254.

Ein Zählwerk, ähnlich dem einer Sirene von Cagniard la Tour (Bd. I, S. 462), gestattet die Anzahl der Umdrehungen n des äusseren Kegels zu messen. Dieselbe kann nun so regulirt werden, dass bei einer bestimmten Belastung der Schale der Hebel auf dem Punkte 0 der Scala stehen bleibt.

Wie man sieht, bildet der innere Kegel sammt Hebel und belastetem Faden einen Prony'schen Zaum oder ein Bremsdynamometer, welcher sich von dem früher (Bd. I, S. 361) beschriebenen im Wesentlichen nur dadurch unterscheidet, dass die Drehungsaxe vertical statt horizontal steht, weswegen die Zugkraft in horizontaler, statt direct in verticaler Richtung angebracht werden muss. Angenommen, das Gewicht der Schale sammt Belastung, weniger dem durch die Reibung in der Rolle compensirten Gewichtchen, betrage P. Die Kraft würde, wenn der Hebel mit derselben einmal im Kreise herumgeführt würde, eine Arbeit $2 l \pi . P$ leisten. Während n Umdrehungen machte dies eine Arbeit gleich $2 n \pi l P$ Kilo-

grammmetern aus. Diese ganze Arbeit wird, da der Hebel in Ruhe bleibt, durch die Reibung in Wärme umgesetzt.

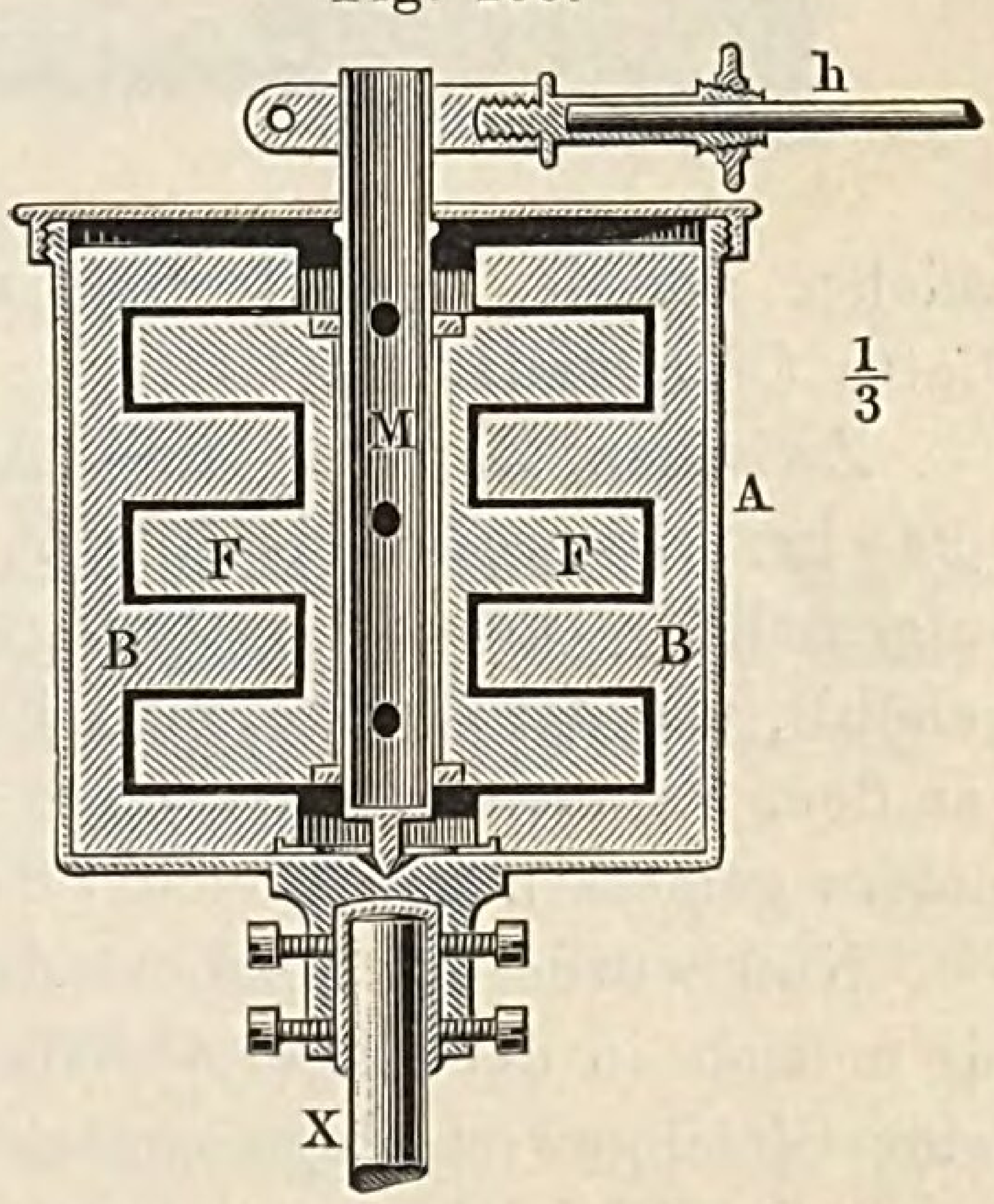
Sind nun ferner t und t' die wegen der Verluste in die Umgebung in bekannter (siehe §. 73) Weise corrigirten Temperaturen des Quecksilbers vor und nach dem Versuche, W der Wasserwerth des Apparates, so ist die erzeugte Wärmemenge $= W(t' - t)$, mithin das Verhältniss der aufgewendeten Arbeit zur erzeugten Wärme, d. h. das mechanische Aequivalent der Wärme

$$J = \frac{2\pi n l P}{W(t' - t)}.$$

Bei Puluj's Apparat betrug das Gewicht des äusseren Kegels 22,174 g
" " " " " " " inneren " 40,250 g
" " " " " " " Quecksilbers 187,770 g,

woraus sich mit Berücksichtigung des Thermometers der Wasserwerth $W = 0{,}0139987$ kg ergab.

Fig. 255.



Die Länge des Hebelarmes war $l = 0{,}3034$ m. Die Reibung der Rolle compensirte 0,7 g.

Die Belastung P betrug ungefähr 0,020 kg, die Erwärmung binnen 50 Secunden etwas über zwei Grade. Das aus 28 Versuchen abgeleitete Aequivalent ergab zwischen 440,2 und 410,6, im Mittel 425,2 $\pm$ 5,4 (mittleren Fehler), was mit Joule's Versuchen sehr gut übereinstimmt[1]).

Bei dem Apparate von Christiansen wird das conische Gefäss k des Puluj'schen Apparates durch die in Fig. 255 abgebildete Joule'sche Anordnung ersetzt.

Im Uebrigen ist die Bedienung des Apparates und die Berechnung der Versuche dieselbe wie oben.

Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents durch Stossversuche. Hirn hat auf folgende Weise, welche wohl mehr instructiv als genau ist, die beim Stosse verbrauchte Arbeit und erzeugte Wärme gemessen. 112

Ein 350 kg schwerer Cylinder A von Schmiedeeisen, den wir den Hammer nennen wollen, ist an zwei Paar ungefähr 3 m langen Seilen so aufgehängt, wie es Fig. 256 (a. f. S.) erläutert. Ihm gegenüber ist

1) Der beschriebene Apparat wird vom Mechaniker Eiss, Wien VI. Stumpergasse 10, geliefert.

in ähnlicher Weise aufgehängt ein prismatischer, 941 kg schwerer Sandsteinblock B angebracht, den wir den Amboss nennen wollen und

Fig. 256.

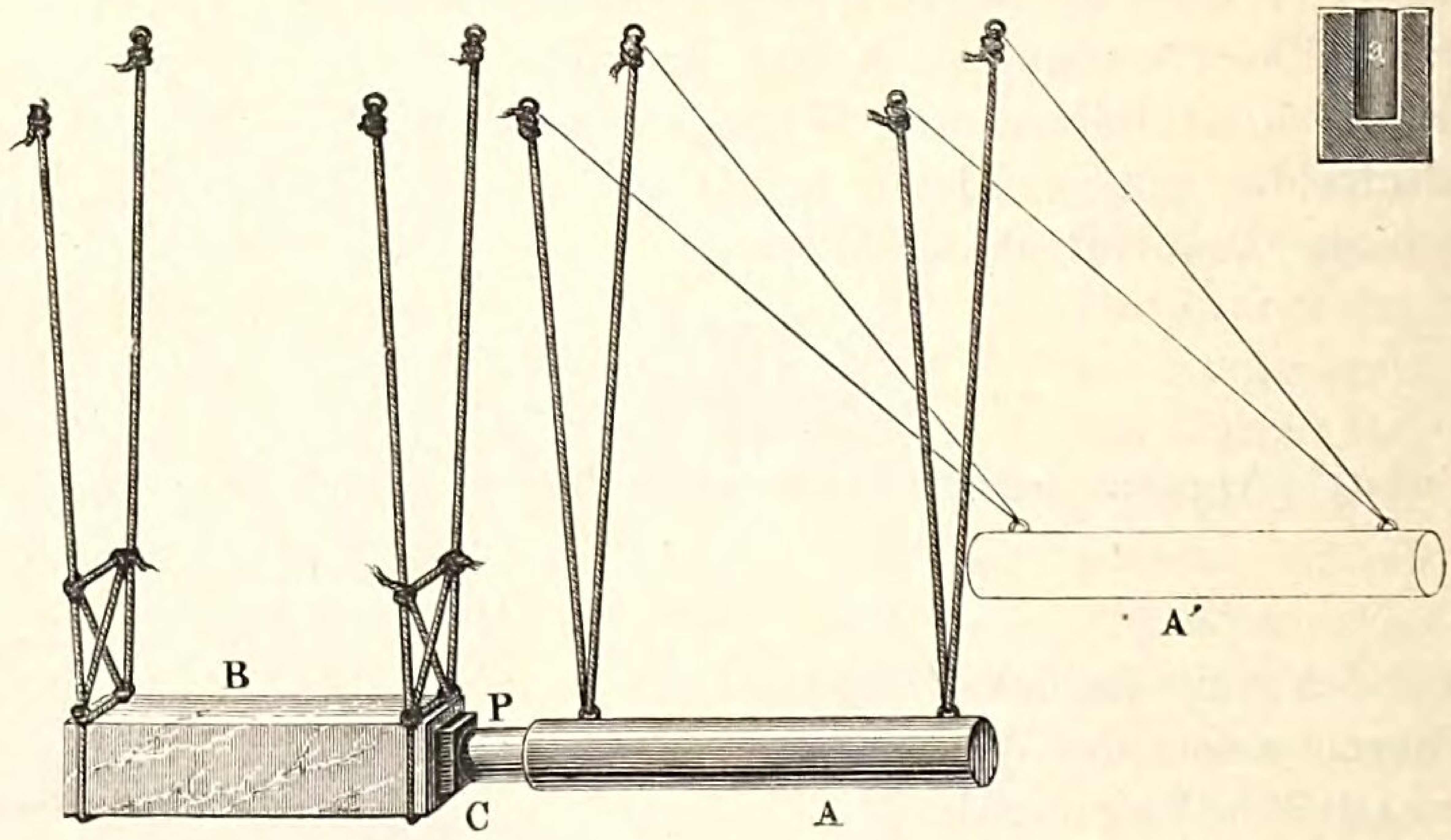


Fig. 257.

welcher auf der dem Hammer zugewendeten Seite mit einer eisernen Platte C bekleidet ist.

Zwischen Hammer und Amboss wurde nun ein cylindrisches, 2,948 kg schweres Bleistück P, von einer leichten Holzgabel getragen, aufgestellt. Dieses Bleistück war seiner Axe nach zum Theil ausgehöhlt, wie der Durchschnitt Fig. 257 zeigt. Seine Temperatur wurde vor dem Versuch mittelst eines in die Höhlung eingeführten Thermometers gemessen und gleich 7,87° gefunden.

Nun wurde der Hammer durch einen Flaschenzug zurückgezogen, bis er sich in der Lage A' befand, und dann wieder losgelassen. In seine Gleichgewichtslage zurückfallend, übte er einen gewaltigen Stoss gegen das Bleistück aus, welches dadurch zusammengedrückt und erwärmt wurde. Es wurde aber keineswegs die ganze lebendige Kraft des herabfallenden Hammers zur Compression des Bleies verwendet, denn nach dem Stosse fuhren Steinblock und Eisencylinder wieder etwas aus einander. Bei einem derartigen Versuche war

die Fallhöhe des Hammers	1,166 m
Steighöhe desselben nach dem Stosse . .	0,087 „
Steighöhe des Ambosses nach dem Stosse	0,103 „

Die lebendige Kraft, welche der eiserne Hammer durch das Herabfallen erlangt hatte, war also:

$$L = 350 \,.\, 1{,}166 = 408{,}100 \text{ Meterkilogramm;}$$

die lebendige Kraft, mit welcher Hammer und Amboss nach dem Stosse wieder aus einander fuhren, war aber

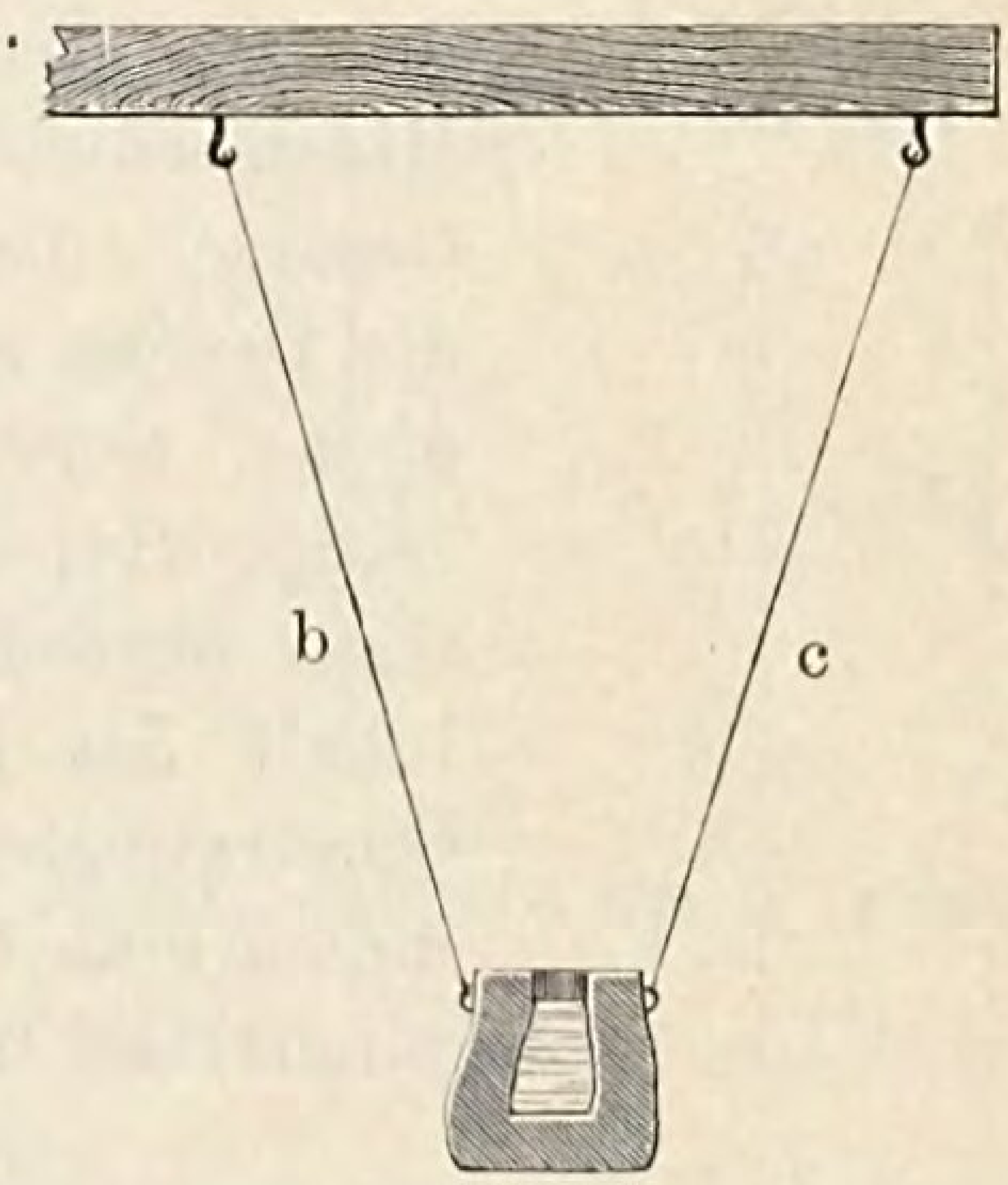
$$l = 0{,}103\,(941 + 2{,}95) + 0{,}087 \,.\, 350 = 127{,}677 \text{ mkg;}$$

die zur Compression des Bleies aufgewendete lebendige Kraft ist also

$$L - l = 408{,}100 - 127{,}677 = 280{,}423 \text{ mkg}.$$

Um die Wärmemenge zu bestimmen, welche durch die Compression des Bleies entwickelt worden war, wurde das Bleistück nach empfangenem Stosse rasch zwischen Hammer und Amboss weggezogen und mittelst zweier Fäden, welche schon vorher an demselben befestigt waren, in der durch Fig. 258 erläuterten Weise aufgehängt. In die Höhlung des comprimirten Bleistückes wurden 18,5 g Wasser von 0° eingegossen und die Temperatur desselben, welche nach kurzer Zeit gleich der des Bleies selbst war, mittelst eines eingesenkten Thermometers bestimmt. Diese Temperatur war

Fig. 258.



4 Minuten nach dem Stosse . . 12,10°
8 „ „ „ „ . . 11,75°

In vier Minuten, vom Ende der vierten bis zum Ende der achten Minute, betrug also die Abkühlung 0,35°. Nehmen wir nun an, was wenigstens annäherungsweise gelten kann, dass die Abkühlung während der ersten vier Minuten nach dem Stosse zur Abkühlung während der folgenden vier Minuten sich verhalte wie die Endtemperatur dieser Perioden, so haben wir

$$11{,}75 : 0{,}35 = 12{,}1 \,.\, x,$$

woraus sich $x = 0{,}36^0$ ergiebt. Danach wäre also die Temperatur des Bleistückes im Moment der Compression gewesen

$$12{,}10 + 0{,}36 = 12{,}46^0,$$

die Erwärmung durch den Stoss betrug also

$$12{,}46 - 7{,}87 = 4{,}59^0,$$

demnach aber ist die durch den Stoss entwickelte Wärmemenge

$$4{,}59 \,.\, 2{,}948 \,.\, 0{,}03145 + 12{,}46 \,.\, 0{,}0185 = 0{,}656 \text{ Calorien},$$

da 0,03145 die specifische Wärme des Bleies ist.

Dividiren wir die zur Compression des Bleies verwendete Arbeit 280,423 mkg durch die entsprechende Wärmemenge 0,656 Calorien, so erhalten wir die zur Hervorbringung von einer Calorie nöthige Arbeit

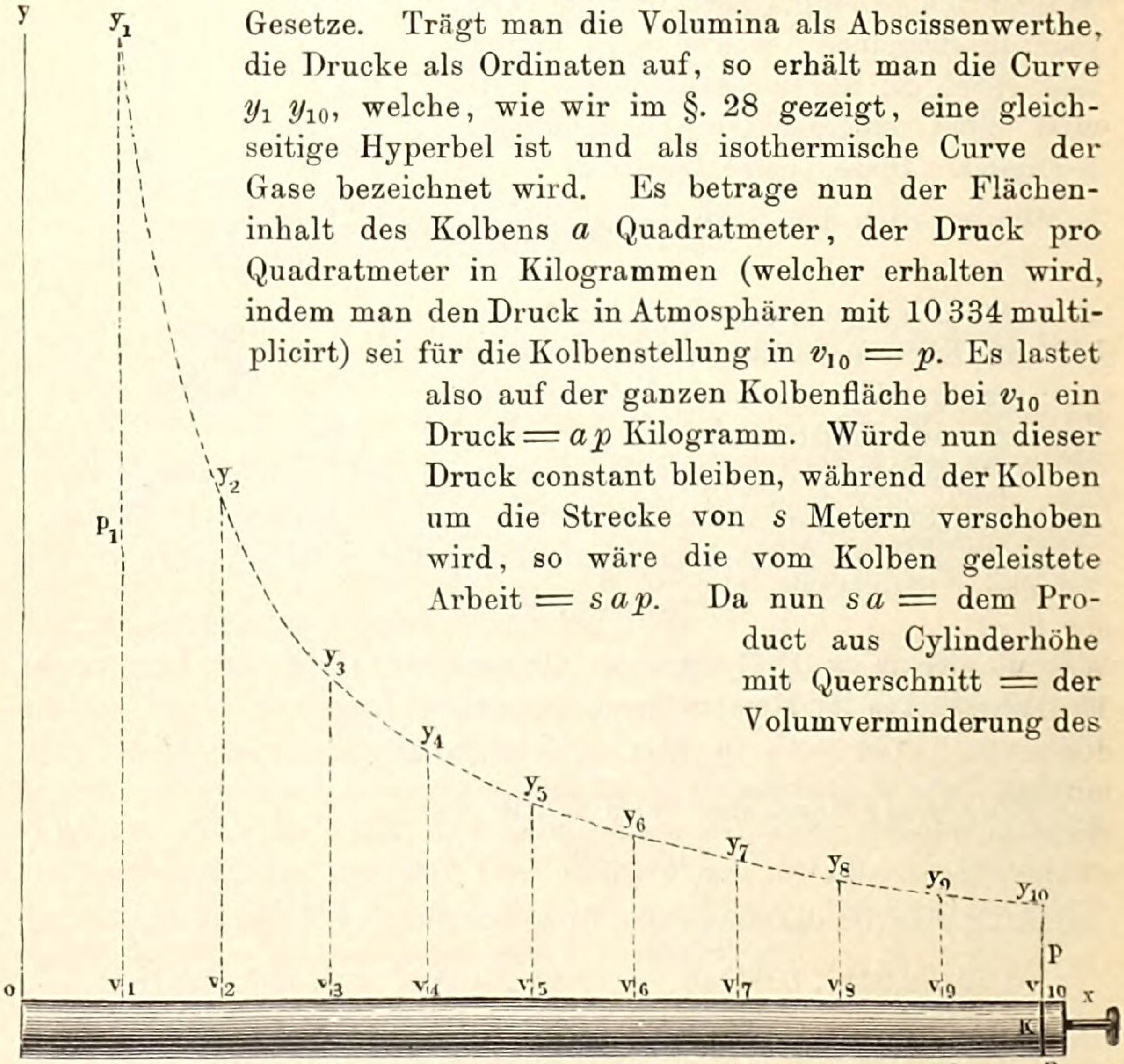
$$\frac{280{,}423}{0{,}656} = 427 \text{ mkg}.$$

Statt dieser Zahl ergiebt sich 425,2, wenn man die Abkühlung des Bleies nicht näherungsweise, wie es oben geschehen ist, sondern nach genauen Formeln berechnet.

113 **Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents durch Compression der Gase.** Drückt man ein gemessenes Gasquantum auf ein kleineres Volum zusammen, so wird dabei Arbeit aufgewendet und Wärme erzeugt. Berechnet man diese Arbeit und bestimmt die daraus entstandene Wärmemenge, so erhält man die Daten zur Berechnung des Wärmeäquivalents.

In der cylindrischen Röhre AB, Fig. 259, sei ein Gasquantum durch den Kolben k luftdicht abgeschlossen. Wird die Temperatur des Gases constant erhalten, so steigt der Druck beim Hineinschieben des Kolbens nach dem Mariotte'schen Gesetze. Trägt man die Volumina als Abscissenwerthe, die Drucke als Ordinaten auf, so erhält man die Curve $y_1\, y_{10}$, welche, wie wir im §. 28 gezeigt, eine gleichseitige Hyperbel ist und als isothermische Curve der Gase bezeichnet wird. Es betrage nun der Flächeninhalt des Kolbens a Quadratmeter, der Druck pro Quadratmeter in Kilogrammen (welcher erhalten wird, indem man den Druck in Atmosphären mit 10 334 multiplicirt) sei für die Kolbenstellung in $v_{10} = p$. Es lastet also auf der ganzen Kolbenfläche bei v_{10} ein Druck $= ap$ Kilogramm. Würde nun dieser Druck constant bleiben, während der Kolben um die Strecke von s Metern verschoben wird, so wäre die vom Kolben geleistete Arbeit $= sap$. Da nun $sa =$ dem Product aus Cylinderhöhe mit Querschnitt $=$ der Volumverminderung des

Fig. 259.



Gases $v - v'$ ist, so würde die Grösse der geleisteten Arbeit durch das Product $(v - v')p$ ausgedrückt sein. Weil aber der Druck sich ändert, so muss für p der mittlere Druck während der Compression gesetzt werden. Die angestellte Betrachtung, welche leicht verallgemeinert werden kann, führt also zu dem Satze: Wird ein Gas (oder überhaupt eine elastische Flüssigkeit) comprimirt, so ist die dabei geleistete Arbeit gleich dem Producte aus

der Volumverminderung mit dem während derselben herrschenden mittleren Drucke.

Wenn in dem Diagramm der Fig. 259 die Abscissen die Volumina, die Ordinaten die Drucke darstellen, so stellt offenbar das zwischen den Ordinaten der Punkte v und v' liegende Flächenstück unter der Curve die Arbeit dar, welche geleistet werden muss, um bei constanter Temperatur das Gas vom Volum v auf das Volum v' zu comprimiren. Entsprechen den Abscissen v und v' die Ordinaten p und p', so ist nach einem bekannten Satze der Geometrie der Inhalt jenes Flächenstückes, also auch die zu berechnende Arbeit:

$$L = vp \,.\, log\, nat \cdot \frac{v}{v'} = vp \,.\, 2{,}3026 \, log \frac{v}{v'}$$

oder, da

$$\frac{v}{v'} = \frac{p'}{p}, \quad L = vp \,.\, 2{,}3026 \, log \frac{p'}{p} \qquad \ldots\ldots \quad 1)$$

Um also beispielsweise ein Kilogramm Luft, welches bei 0° und 760 mm Druck ein Volum $= \frac{1}{1{,}293} = 0{,}7733$ cbm besitzt, auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums zu comprimiren, braucht man eine Arbeitsmenge, die sich folgendermaassen berechnen lässt. Wir haben $v = 0{,}7733$, $p = 10\,334$, $p' = 103\,340$, also $L = 0{,}7733 \,.\, 1{,}0334 \,.\, 2{,}3026 \, log\, 10$ $= 18\,400$ kgm.

Wollten wir dies Beispiel ohne Zuhülfenahme der Formel 1) durch ein Annäherungsverfahren berechnen, so könnten wir so verfahren. Wir theilen das ganze Volum v in eine Anzahl, z. B. zehn gleiche Theile, und denken uns die Compression ruckweise, jedesmal um $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums fortschreitend. Wir berechnen dann den mittleren Druck während dieser neun Compressionen und durch Multiplication mit $^1/_{10}\, v$ die jedesmalige Arbeit. Die Summe dieser Arbeiten ist dann die Gesammtarbeit. Die Rechnung ist folgende:

Volum	Druck
$v = {}^{10}/_{10}\, v$	$p = {}^{10}/_{10}\, p$
$^9/_{10}\, v$	$^{10}/_9\, p$
$^8/_{10}\, v$	$^{10}/_8\, p$
$^7/_{10}\, v$	$^{10}/_7\, p$
⋮	⋮
$^3/_{10}\, v$	$^{10}/_3\, p$
$^2/_{10}\, v$	$^{10}/_2\, p$
$v' = {}^1/_{10}\, v$	$p' = 10\, p$

Für die Summe der mittleren Drucke erhält man also

$$p\left[\frac{^{10}/_{10} + {}^{10}/_9}{2} + \frac{^{10}/_9 + {}^{10}/_8}{2} + \frac{^{10}/_8 + {}^{10}/_7}{2} + \cdots \frac{^{10}/_3 + {}^{10}/_2}{2} + \frac{^{10}/_2 + 10}{2}\right]$$

$$= 10\, p\, [{}^1/_{20} + {}^1/_9 + {}^1/_8 + {}^1/_7 + {}^1/_6 + {}^1/_5 + {}^1/_4 + {}^1/_3 + {}^1/_2 + 5]$$

$$= 10\, p \,.\, 2{,}379.$$

$$\text{Arbeit} = \frac{v}{10}\, 10\, p \,.\, 2{,}379 = 2{,}379\, vp$$

$$= 2{,}379 \,.\, 0{,}7733 \,.\, 10\,334 = 19\,018 \text{ kgm.}$$

Dieser Werth musste nothwendiger Weise etwas zu gross ausfallen, da wir nach diesem Verfahren statt des Flächenraumes unter der Curve die Summe der Flächenräume der Trapeze erhalten, welche durch geradlinige Verbindungen der Punkte y_1, y_2, y_3 . . . y_{10} entstehen. Letztere Fläche ist aber offenbar grösser. Wir könnten uns jedoch beliebig genau dem wahren Werthe nähern, wenn wir das Volum v statt in zehn, in eine grössere Anzahl Theile theilten [1]).

Nun können wir die einschlägigen Versuche von Joule beschreiben. In ein starkes kupfernes Gefäss von ungefähr 2,23 Litern Inhalt wurde in ähnlicher Weise wie in den Kolben einer Windbüchse durch eine aufgeschraubte Druckpumpe Luft eingepresst, und zwar bis dieselbe nahezu eine Spannkraft von 22 Atmosphären erreicht hatte. Während dieser Operation war nun der kupferne Behälter A sammt der Druckpumpe in ein Gefäss eingetaucht, welches 20,5 kg Wasser enthielt. Durch 300 Kolbenstösse wurde die Luft im Gefässe von 1 bis 21,654 Atmosphären verdichtet und dabei so viel Wärme entwickelt, dass die Temperatur des Kühlwassers um 0,357° C. steigt. Diese Temperaturerhöhung rührt aber nicht allein von der Compression der Luft, sondern auch von der Kolbenreibung her. Um letztere zu eliminiren, wurde das Rohr, durch welches die Luft eingetreten war, verschlossen, und nun fand sich, dass durch 300 Kolbenstösse, welche jetzt nicht von einer Compression der Luft im Behälter begleitet waren, die Temperatur des Kühlwassers um 0,165° C. erhöht wurde. Auf Rechnung der Compression der Luft kommt also beim ersten Versuche eine Temperaturerhöhung von 0,192° C. Diese Temperaturerhöhung ist klein genug, um die von der Luft selbst aufgenommene und behaltene Wärme vernachlässigen zu können, so dass man also annehmen kann, die Compression habe bei constanter Temperatur stattgefunden.

Aus den Messungen des Volums der Luft bei normalem Drucke und der Capacität des Gefässes konnte mit Hülfe der obigen Formel 1) die aufgewendete Arbeit, aus dem Wasserwerthe und der Temperaturerhöhung nach Anbringung einiger Correctionen die Wärmemenge und endlich das Zahlenverhältniss aus Arbeit und Wärme berechnet werden. Auf diese Weise wurde erhalten 452,5, bei einer Compression auf 10,5 Atmosphären 437,2. Diese Zahlen sind weniger verlässlich, als die aus der Reibung abgeleiteten. Sie stimmen aber dennoch genau genug, um die dem Versuche zu Grunde liegende Annahme zu bestätigen, dass die Luft, wie jedes andere annähernd vollkommene Gas, bei derselben Temperatur unter den verschiedensten Drucken eine gleiche Menge Wärme enthält, da sie alle aus der äusseren aufgewendeten Arbeit erzeugte Wärme an das Calorimeterwasser abgiebt.

[1]) Eine elementare Ableitung der obigen Formel 1), die wir wegen Raummangels hier nicht wiedergeben können, ist von Dr. Andreas Miller in den „Blättern für das bayerische Realschulwesen 1891“ veröffentlicht worden.

Man kann daher sagen, die Energiedifferenz zwischen Luft verschiedener Spannung, aber gleicher Temperatur sei gleich Null, oder ihr Energieinhalt sei nur von der Temperatur abhängig. Dasselbe gilt von allen vollkommenen Gasen.

Ableitung des mechanischen Wärmeäquivalents aus der Ausdehnung der Gase. 114 Die bisherigen Methoden hatten das Gemeinsame, dass Arbeit in Wärme verwandelt wurde. Man kann nun aber auch umgekehrt verfahren, nämlich ein gemessenes Wärmequantum in Arbeit umsetzen und die letztere bestimmen.

Joule hat dies mittelst einer Abänderung des im vorigen Paragraphen beschriebenen Apparates ausgeführt. Das erwähnte kupferne Reservoir wurde mit Luft von gemessener Spannung gefüllt und dann die Pumpe abgeschraubt. Statt dessen wurde an einer anderen Stelle ein Schlangenrohr angesetzt, welches mittelst eines Schraubenhahnes mit dem Recipienten derart in Communication gesetzt werden konnte, dass die Luft nur sehr allmälig in das Schlangenrohr eintreten konnte. Reservoir und Schlangenrohr wurden in das Calorimeter gesetzt, die austretende Luft in einem Recipienten zum Zwecke der Messung aufgefangen. Indem nun die Luft innerhalb des Schlangenrohrs bei nahezu constanter Temperatur sich ausdehnt, leistet sie dieselbe Arbeit, welche früher zu deren Compression verbraucht worden ist, und verbraucht dazu ebenso viel Wärme, als bei ihrer Compression frei geworden war. Diese Wärme wird im Calorimeter gemessen. Joule erhielt dabei für die Anfangsdrucke 21 und 10 Atmosphären die Aequivalentzahlen 450,9 und 447,6.

Wenn man sagt, die Ausdehnung bringe Kälte hervor, so ist dies nicht genau ausgedrückt; denn nicht die Ausdehnung als solche, sondern die meistens damit verbundene Arbeitsleistung ist die Quelle der Abkühlung. Wenn dies richtig ist, so muss eine Ausdehnung, bei welcher das Gas keine Arbeit zu leisten braucht, auch keine Abkühlung bewirken können. Dieser wichtige Satz ist experimentell bestätigt worden, was nicht wenig zur Förderung der Wärmetheorie beigetragen hat.

Man könnte versucht sein, dieses Experiment in der Weise anzustellen, dass man mittelst der Luftpumpe die Luft unter einer Glocke rasch verdünnt. Da dabei wir selbst die Arbeit leisten, nämlich den Kolben ziehen, so braucht ihn die Luft nicht zu schieben, sie arbeitet also nicht, darf also keine Abkühlung zeigen. Allein dies wäre ein Irrthum. Die Luft arbeitet in diesem Falle mit. Allerdings ist sie nicht allein im Stande, den Kolben zu schieben, aber sie übt fortwährend einen Gegendruck aus, der zur Folge hat, dass uns das Pumpen leichter wird. Die uns dabei abgenommene Arbeit also wird von der Luft geleistet und deshalb sinkt auch ihre Temperatur.

Joule hat den Versuch zuerst in der richtigen Weise angestellt,

indem er zwei kupferne, durch ein Rohr mit Hahn verbundene Recipienten, deren einer leer gepumpt war, während der andere comprimirte Luft enthielt, in ein Calorimeter setzte und dann den Hahn öffnete. Es zeigte sich kein Wärmeverbrauch. Ausdehnung für sich ohne gleichzeitige Arbeitsleistung ist also keine Abkühlungsquelle.

Hier muss noch ein Umstand hervorgehoben werden. Setzt man die beiden Recipienten in getrennte Calorimeter und stellt dann die Verbindung her, so dass die comprimirte Luft aus dem ersten in den zweiten leeren überströmt, so bemerkt man beim ersten eine Abkühlung, beim zweiten eine ebenso grosse Erwärmung. Dies erklärt sich einfach. Die ersten Antheile Luft, welche in den zweiten leeren Recipienten überströmten, werden durch die nachfolgenden wieder comprimirt, die zurückbleibende Luft im ersten Recipienten leistet also doch eine gewisse Arbeit, welche aber dann wieder zur Compression verbraucht wird. Es führt also der Versuch, wenn auch nicht zu einem Verbrauch der vorhandenen Wärmemenge, doch zu einer ungleichen Vertheilung derselben, die bei der ersten Versuchsmethode im gemeinschaftlichen Calorimeterwasser wieder ausgeglichen wird.

Es soll gleich hier bemerkt werden, dass spätere sehr genaue Versuche von Joule und W. Thomson[1]) ergeben haben, dass doch auch bei der Ausdehnung der Luft und noch vielmehr bei jener von Gasen, welche wie Kohlensäure ihrer Condensation näher stehen, eine geringe Abkühlung eintritt, auch wenn keine äussere Arbeit geleistet wird. Dies beweist, dass auch die Luft kein ganz vollkommenes Gas ist; denn wenn die Entfernung ihrer Theile von einander einen Arbeitsverbrauch bedingt, so folgt daraus, dass Kräfte zwischen denselben auftreten, die zwar gering, aber doch nicht gleich Null sind.

Umwandlung von Wärme in Arbeit findet im grossen Maassstabe bei den Dampfmaschinen, sowie bei den Heissluftmotoren statt. Ingenieur Hirn[2]) in Colmar hat nun auch an einer Dampfmaschine das mechanische Wärmeäquivalent zu messen versucht. Er ermittelte zu diesem Zwecke die dem Cylinder zugeführte Wärmemenge, brachte hiervon die im Condensator abgegebene Wärmemenge in Abzug und verglich die Differenz, d. i. die verbrauchte Wärme mit der von der Maschine geleisteten Arbeit. Die auf diese Weise abgeleiteten Werthe für das Aequivalent sind natürlich weit weniger genau; sie ergaben im Mittel nach der Berechnung von Clausius $J = 413$.

Auch die Kältemaschinen können für solche Messungen herangezogen werden. Im Compressor wird Wärme entwickelt, im Refrigerator Wärme entzogen. Die algebraische Summe beider Wärmemengen muss äquivalent sein der aufgewendeten Arbeit. Bei solchen von

[1]) Philosophical Transactions 1853, Bd. 143; 1854, Bd. 144; 1862, Bd. 152.

[2]) Hirn, Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur 1858.

Schröter in München 1890 angestellten Messungen wurden ziemlich genaue Werthe der Zahl J erhalten[1]).

Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents aus 115
den specifischen Wärmen der Gase. Auf der Ausdehnung der Gase durch Temperaturerhöhung derselben beruht eine andere Methode der Berechnung des Wärmeäquivalents, welche deshalb von grossem Interesse ist, weil sie die erste ist, welche überhaupt angewendet wurde. J. R. Mayer hat dieselbe in seiner epochemachenden Abhandlung: „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur" im Mai 1842 (S. 11 seiner gesammelten Schriften, 2. Aufl.) zuerst ausgeführt, wobei er als Resultat den Werth des Aequivalents = 365 fand. Nachdem später von Régnault genauere Zahlen über die specifische Wärme der Luft zur Verfügung gestellt waren, konnte ein richtigerer Werth aus denselben berechnet werden, der dann auch mit Joule's Messungen sehr gut übereinstimmt. Wir geben hier diese Berechnung nach Mayer's Methode mit Benutzung der genaueren Zahlen.

Denken wir uns neben einander zwei cylindrische Gefässe A und B von 1 qm Querschnitt. In der Höhe von 1 m seien dieselben durch einen Kolben abgeschlossen. Es enthalte jedes Gefäss 1 cbm Luft von 0^0 und 760 mm Druck. Der Kolben in A sei befestigt, der in B ohne Reibung beweglich und sein Gewicht durch eine Rolle mit Schnur und Gegengewicht aufgehoben, so dass nur der Druck der Atmosphäre wirksam ist.

Wir denken uns nun die Luft beider Gefässe von 0^0 auf $272{,}6^0$ erhitzt. Im Gefässe A steigt dann der Druck aufs Doppelte, während das Volum constant bleibt, im Gefässe B hingegen wird das Volum verdoppelt, während der Druck gleich dem einer Atmosphäre bleibt. Bei der Berechnung der zur Erhitzung auf $272{,}6^0$ nöthigen Wärmemenge müssen wir daher im Fall A die specifische Wärme der Luft bei constantem Volum = 0,1685, dagegen im Falle B die specifische Wärme der Luft bei constantem Druck = 0,2377 in Anwendung bringen. Die Masse der Luft beträgt beide Male 1,293 kg. Die Wärmemengen berechnen sich demnach:

$$\text{In } A\colon\ w_1 = 1{,}293 \cdot 272{,}6 \cdot 0{,}1685 = 59{,}4267 \text{ Calorien,}$$
$$\text{„ } B\colon\ w_2 = 1{,}293 \cdot 272{,}6 \cdot 0{,}2375 = 83{,}7825 \quad \text{„}$$

Der Mehrbetrag im Falle B macht 83,7825 — 59,4267 = 24,3558 Calorien.

Dieser Mehrbetrag von Wärme wurde verbraucht, um die Arbeit

[1]) Die Beobachtungsjournale über ausgedehnte Messungen des Aequivalents aus Compressions- und Dilatationsversuchen an verschiedenen Gasen, welche unter Theilnahme des Verfassers von Régnault 1865 in der Porcellanfabrik bei Sèvres angestellt wurden, sind leider bei der Belagerung von Paris 1871 vor ihrer Veröffentlichung zerstört worden.

zu leisten, welche zur Hebung des Kolbens von 1 qm Querschnitt gegen den Luftdruck auf 1 m Höhe erforderlich ist. Der zu überwindende Widerstand beträgt demnach 10 334 kg, die ganze Arbeit also 10 334 kgm. Durch je eine Wärmeeinheit werden also hervorgebracht:

$$\frac{10\,334}{24{,}3558} = 424{,}3 \text{ Arbeitseinheiten.}$$

Führen wir nun allgemeine Zahlen ein und bezeichnen mit:

$J = 424$ das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit,

$A = \frac{1}{J} = \frac{1}{424} = 0{,}002358$ das calorische Aequivalent der Arbeitseinheit,

$a = \frac{1}{\alpha} = 272{,}6$ den absoluten Nullpunkt der Temperatur,

$c_p = 0{,}2375$ die specifische Wärme der Luft bei constantem Druck,

$c_v = 0{,}1685$ „ „ „ „ „ „ „ Volum,

$R = \frac{PV}{T}$, worin V das Volum von 1 kg Luft, P den Druck in Kilogrammen auf die Flächeneinheit bedeutet, die Zahl, welche auch oft die Constante des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes genannt wird.

Der Werth dieser Zahl ist für Luft:

$$R = \frac{10\,334 \cdot \frac{1}{1{,}293}}{272{,}6} = 29{,}3.$$

Diese Zahl R hat aber noch eine andere Bedeutung. $\frac{1}{1{,}293} = 0{,}7733$ ist nämlich das Volum von 1 kg Luft in Cubikmetern. Da sich dasselbe bei der Erwärmung um 1^0 um $\frac{1}{272{,}6}$ vergrössert, so ist $\frac{1}{1{,}293} \cdot \frac{1}{272{,}6}$ die Volumzunahme bei der Erwärmung um 1^0. Diese multiplicirt mit dem Druck auf die Flächeneinheit giebt die dabei geleistete Arbeit. Dieser Druck beträgt beim Normalbarometerstand 10 334 kg pro Quadratmeter. Demnach ist also

$$\frac{10\,334}{1{,}293\ .\ 272{,}6} = 29{,}3 = R$$

die Arbeit, welche 1 kg Luft durch die Ausdehnung unter Atmosphärendruck bei der Erwärmung um 1^0 C. leistet. Diese Arbeit, dividirt durch das Arbeitsäquivalent J, giebt die Wärmemenge, welche aufgewendet werden muss, um diese Arbeit zu leisten. Diese Wärmemenge ist aber andererseits $= c_p - c_v$. Wir haben also die Beziehung

$$\frac{R}{J} = AR = c_p - c_v = c_v\,(k - 1),\ \text{wobei}\ k = \frac{c_p}{c_v}.$$

Diese wichtige Beziehung gestattet, da c_p durch Régnault's Bestimmungen genau bekannt ist, aus gemessenen Werthen von k den Werth von J oder umgekehrt zu berechnen.

Setzt man, wie oben angegeben, $c_p = 0{,}2375$, $k = 1{,}4$, so wird $c_v = 0{,}1696$, $J = 431$, während Joule im Mittel 424 gefunden hat. Geht man umgekehrt von $J = 424$ aus, so erhält man $c_v = 0{,}1684$, $k = 1{,}41$.

Da in dem Ausdrucke für die Zahl R im Nenner das specifische Gewicht 1,293 vorkommt, so ist dieselbe für verschiedene Gase verschieden. Dagegen muss das Product Rs, worin s das specifische Gewicht eines Gases bedeutet, für alle vollkommenen Gase gleich gross sein. Aus

$$ARs = c_p s - c_v s = \text{Const.}$$

folgt dann, dass der Unterschied der specifischen Wärmen bei constantem Druck und bei constantem Volum, bezogen auf die Einheit des Volums für alle vollkommenen Gase gleich ist. Da nun aber die Versuche lehren, dass die specifische Wärme bei constantem Druck, bezogen auf die Einheit des Volums, also die Grösse $\frac{c_p}{v}$ bei den permanenten Gasen (nahezu) gleich ist (siehe S. 378 und 382), so folgt aus dem Obigen, dass auch die specifische Wärme bei constantem Volum, bezogen auf die Volumeinheit, für diese Gase gleich gross ist.

Zusammenfassung der genauesten Bestimmungen des mechanischen Wärmeäquivalents und Umrechnung auf absolutes Maass. 116 Ausser den Methoden, welche wir in dem vorausgehenden Paragraphen besprochen haben, giebt es noch zahlreiche andere, welche zur Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents benutzt worden sind. Einige derselben können erst in der Elektricitätslehre aus einander gesetzt werden. Die Genauigkeit dieser Methoden ist aber eine sehr ungleiche. Graetz[1]) hat durch eine eingehende kritische Untersuchung gefunden, dass die Reibungsmethode und die auf elektrischen Messungen (der Stromstärke und des Widerstandes) beruhende die genauesten Werthe ergeben müssen; ihnen reiht sich die Methode, die auf dem Verhalten der Gase beruht, an. Von den Messungen nach der Reibungsmethode sind die von Joule, von Rowland und von Miculescu, von den Messungen nach elektrischer Methode jene von Joule und von Dieterici die verlässlichsten.

[1]) Winkelmann's Handbuch der Physik 2 [2], 414.

Um die verschiedenen Bestimmungen mit einander zu vergleichen, muss man sie auf genau gleiche Maasseinheiten zurückführen. Nun ist aber die in verschiedenen geographischen Breiten angewendete Gravitationseinheit der Arbeit, das Meterkilogramm, nicht gleich gross, weil das Gewicht eines Kilogrammes mit der Acceleration wechselt. Dividirt man aber dieses Maass durch die (in Metern ausgedrückte) Acceleration, so erhält man das absolute, überall gleich grosse Maass der Arbeit, welches wir oben (§. 108) als Joule = 10 000 000 Erg bezeichnet haben.

Wollen wir daher eine in Kilogrammmetern ausgedrückte Arbeitsquantität in eine nach der absoluten Einheit Joule ausgedrückte umrechnen, so müssen wir mit der (in Metern ausgedrückten) Acceleration multipliciren; denn in demselben Verhältnisse als das Maass kleiner wird, wird die Maasszahl grösser.

Aber auch die von verschiedenen Physikern angewendete Wärmeeinheit ist nicht dieselbe, weil man sie auf Wasser von verschiedener Temperatur bezogen hat. Nur bei gleicher Temperatur angestellte Messungen können übereinstimmen. So erhielt Joule aus seinen genauen Reibungsversuchen 1850 für die Temperatur 15,7° 423,9 kgm, 1878 für 15,5° dieselbe Zahl.

Diese Zahl ist nach Rowland zunächst um 1,8 zu erhöhen, um die Temperatur auf das Luftthermometer (eigentlich auf die absolute Scala) umzurechnen. Man erhält so 425,7. Da in Manchester, wo Joule arbeitet, die geographische Breite = $53^1/_2$°, die Acceleration = 9,8132 m ist, so giebt dies in absolutem Maasse 425,7 × 9,8132 = 4177,5, für 15,6°, d. h. die Arbeit von 4177,5 Joule ist äquivalent der Wärme, welche 1 kg Wasser von 15,6° um einen Grad Celsius erwärmt. Nach demselben Maasse erhielt Rowland in Baltimore im Jahre 1880 den Werth 4188, Miculescu für 11,5° in Paris 4187,3, Rowland für dieselbe Temperatur 11,5° den Werth 4197.

Nach der elektrischen Methode erhielt Joule 1867 direct 429,4 kgm für 18,6°, was nach Umrechnung auf das inzwischen corrigirte Ohm und auf Luftthermometer für Manchester 424,95 kgm giebt und nach Umrechnung auf absolutes Maass 4170,1 Joule. Rowland erhielt für dieselbe Temperatur 4182 Joule.

Endlich erhielt Dieterici für 0° 4213 Joule. Wir geben in der nachfolgenden Tabelle eine Zusammenstellung der wahrscheinlichsten Werthe von J für Berlin und München in Kilogrammmetern, in der letzten Spalte in absolutem Maasse für vier verschiedene Temperaturen.

Da die meisten calorimetrischen Messungen in der Nähe von 15 bis 20° gemacht werden, so dürfen wir für Deutschland als abgerundete Zahl für das mechanische Wärmeäquivalent J 426 kgm oder 4180 Joule pro Kilogrammcalorie annehmen. Demnach entsprechen einer Grammcalorie 0,426 kgm oder 4,18 Joule; umgekehrt entsprechen einem

Tabelle der wahrscheinlichen Werthe des mechanischen Wärmeäquivalents.

Wärme gemessen nach Kilogrammcalorien bei der Temperatur	Arbeit gemessen nach		
	Kilogrammmetern in		absolutem Maasse 1 Joule $=$ 10 000 000 Erg
	Berlin Breite $= 52^0\,30'$ $g = 9{,}8113$ m	München Breite $= 48^0\,9'$ $g = 9{,}8077$ m	
18,6	425,6	425,8	4176
15,6	426,2	426,4	4182
11,5	427,2	427,4	4192
0^0 [1]	429,4	429,6	4243

Kilogrammmeter 2,347 Grammcalorien und einem Joule 0,239 Grammcalorien. Der reciproke Werth $\frac{1}{J}$, das calorische Arbeitsäquivalent, wird meist mit A bezeichnet.

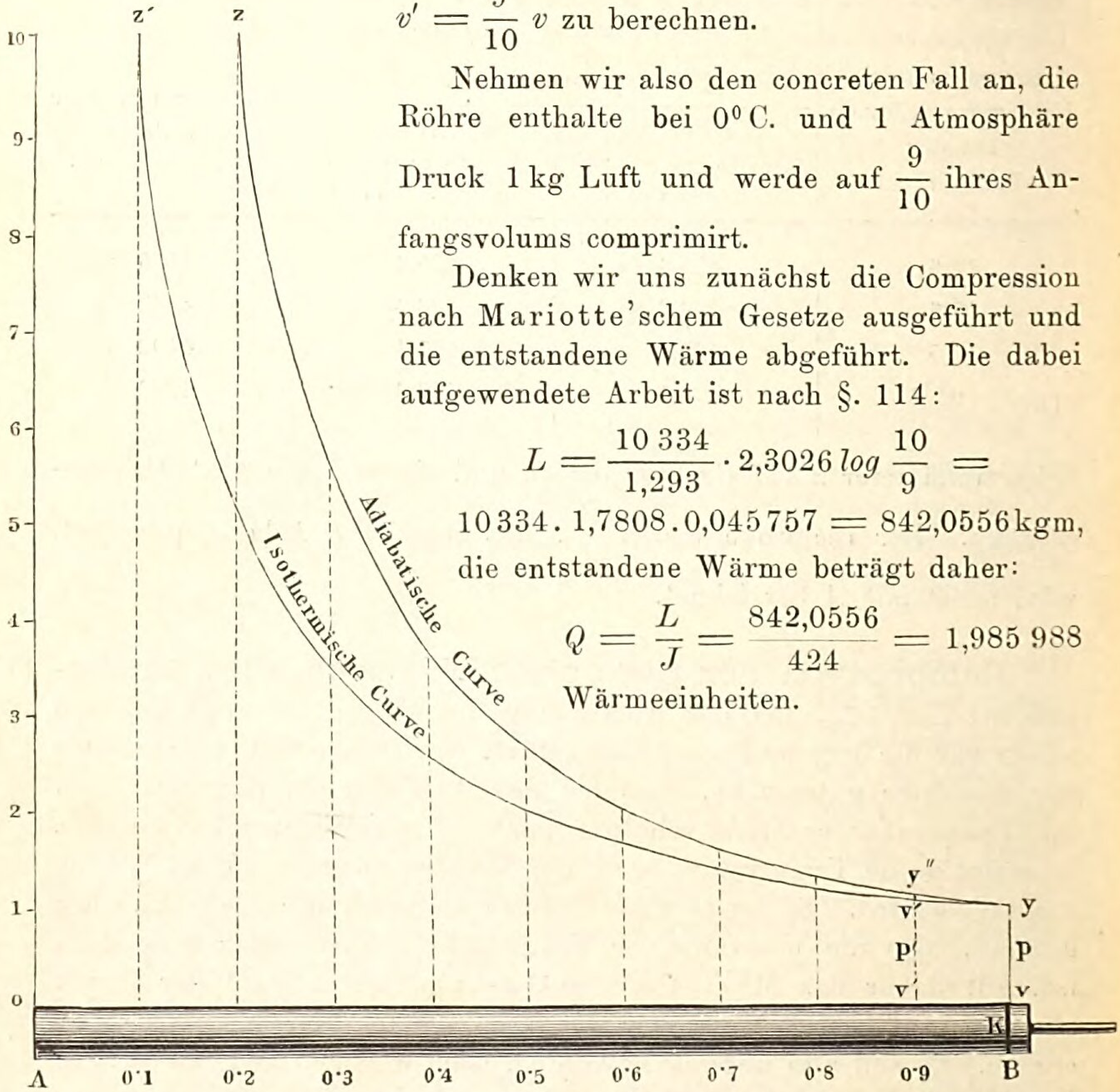
Compression der Gase ohne Wärmeabgabe, adiabatische Curve. 117 Bei der Aufstellung des Mariotte'schen Gesetzes haben wir die gegenseitige Abhängigkeit von Druck und Volum unter der Annahme untersucht, dass bei den Aenderungen dieser Grössen die Temperatur constant erhalten werde. Comprimirt man ein Gas, so steigt seine Temperatur, weil die aufgewendete Arbeit in Wärme umgesetzt wird. So lange diese Wärme nicht an die Umgebung abgeführt, also die ursprüngliche Temperatur nicht wieder hergestellt ist, gilt daher das Mariotte'sche Gesetz nicht, sondern der Druck muss begreiflicher Weise höher sein, als er nach diesem Gesetze sich ergäbe. Es soll nun untersucht werden, nach welchem anderen Gesetze Druck und Volum sich verhalten, wenn keine Wärme zu- oder abgeführt wird. Man denkt sich also die Wände des Compressionsgefässes für Wärme ganz isolirt oder undurchgängig (adiabatisch). Es stelle AB, Fig. 160 (a. f. S.), die am linksseitigen Ende verschlossene, am rechtsseitigen Ende offene, einen luftdichten Kolben k enthaltende Röhre vor, in welcher die Luft comprimirt wird. Die Volumina und Drucke seien wiederum auf dem Coordinatensystem aufgetragen. Die Curve yz ist dann die bekannte isothermische Curve, welche das Mariotte'sche Gesetz $vp = v'p'$ darstellt.

Die obere, rascher ansteigende Curve yz' dagegen stellt dann die Drucke dar, welche zu Stande kommen, wenn man die durch die Compression erzeugte Wärme nicht austreten lässt. Jeder Punkt dieser

[1]) Diese Werthe sind weniger sicher.

Curve entspricht also nicht nur einem anderen Volum, sondern auch einer anderen Temperatur. Wir wollen beispielsweise versuchen, eine beliebige Ordinate dieser Curve, z. B. jene für $v' = \frac{9}{10} v$ zu berechnen.

Fig. 260.



Nehmen wir also den concreten Fall an, die Röhre enthalte bei 0° C. und 1 Atmosphäre Druck 1 kg Luft und werde auf $\frac{9}{10}$ ihres Anfangsvolums comprimirt.

Denken wir uns zunächst die Compression nach Mariotte'schem Gesetze ausgeführt und die entstandene Wärme abgeführt. Die dabei aufgewendete Arbeit ist nach §. 114:

$$L = \frac{10\,334}{1,293} \cdot 2,3026 \, log \, \frac{10}{9} =$$

$$10\,334 \, . \, 1,7808 \, . \, 0,045\,757 = 842,0556 \, \text{kgm},$$

die entstandene Wärme beträgt daher:

$$Q = \frac{L}{J} = \frac{842,0556}{424} = 1,985\,988$$

Wärmeeinheiten.

Nun denken wir uns diese Wärme der comprimirten Luft wieder zugeführt, es steigt dann ihre Temperatur um τ Grade und es ist:

$$\tau = \frac{Q}{c_v} = \frac{1,985988}{0,1684} = 11,793^0.$$

Hierdurch steigt ihr Druck, welcher früher schon von $p = 10\,334$ auf $p' = 10\,334 \, . \, \frac{10}{9} = 11\,482$ gestiegen war, neuerdings um den Betrag $p' \, . \, \frac{\tau}{T} = 11\,482 \, . \, \frac{11,793}{272,6} = 11\,482 \, . \, 0,04326 = 496,711$, so dass er nun $p'' = 11\,482 + 496,711 = 11\,978,711$ beträgt.

Dieser Werth ist aber nur ein angenäherter, denn es ist klar, dass, wenn die Wärme nicht entweichen kann, der höhere Druck schon

während der Compression zur Geltung kommt und die Arbeit erhöht. Die erhöhte Arbeit bringt aber wieder mehr Wärme und diese eine höhere Temperatur, also auch höheren Druck hervor. Um also dem wahren Enddrucke näher zu kommen, werden wir zunächst noch die Arbeit l berechnen, welche wegen der Druckerhöhung um 496,711 dazukommt. Da diese Druckerhöhung nur am Schlusse = 496,711, am Anfange = 0 beträgt, so nehmen wir $\frac{1}{2} \cdot 496{,}711$ multiplicirt mit der Volumverminderung $\frac{1}{10} \cdot \frac{1}{1{,}293}$ als die entsprechende Arbeit l. Diese beträgt demnach:

$$l = \frac{496{,}711}{2} \cdot \frac{1}{12{,}93} = 19{,}208 \text{ kgm.}$$

Die ihr entsprechende Wärme beträgt:

$$q = \frac{l}{424} = \frac{19{,}208}{424} = 0{,}045302 \text{ Calorien,}$$

mithin der genauere Werth der ganzen entwickelten Wärme:

$$Q' = Q + q = 1{,}985\,988 + 0{,}045\,302 = 2{,}031\,290 \text{ Calorien.}$$

Dieser entspricht der genauere Werth der Temperaturerhöhung:

$$\tau' = \frac{Q'}{c_v} = \frac{2{,}031\,290}{0{,}1684} = 12{,}062^0.$$

Rechnet man mittelst τ' einen noch genaueren Werth für p'', so findet man:

$$p''' = 11\,482 + 11\,482\,\frac{12{,}062}{272{,}6} = 11\,482 + 508{,}0785 = 11\,990,$$

den daraus berechneten genaueren Werth von l:

$$l' = \frac{508{,}0785}{2} \cdot \frac{1}{12{,}93} = 19{,}650 \text{ kgm,}$$

den entsprechenden verbesserten Werth für q:

$$q' = \frac{l'}{J} = \frac{19{,}650}{424} = 0{,}04634 \text{ Calorien,}$$

also den neuerdings verbesserten Werth der totalen Wärmemenge:

$$Q'' = 1{,}985\,988 + 0{,}04634 = 2{,}03233,$$

daraus erhalten wir dann einen neuerdings verbesserten Werth der Temperatursteigerung:

$$\tau'' = \frac{Q''}{c_v} = \frac{2{,}03233}{0{,}1684} = 12{,}069^0,$$

welcher nunmehr so wenig von dem früheren differirt, dass eine weitere Fortsetzung der Annäherungsrechnung unnöthig erscheint.

Der berechnete Enddruck 11 990, den wir uns nach dem angenommenen Maassstabe über dem Abscissenpunkte $v' = 0{,}9$ als Ordinate $v'y''$ aufgetragen denken, wäre nun selbst wiederum als Ausgangspunkt einer ähnlichen Rechnung zu benutzen, um so nach und nach die späteren Ordinaten der Curve yz' zu berechnen.

Diese Rechnungsmethode wäre aber eine recht umständliche, um nicht zu sagen unbehülfliche.

Poisson hat mit Hülfe höherer Mathematik gezeigt, dass diese Curve durch die Gleichung

$$p v^k = p' v'^k \quad \text{oder} \quad \frac{p'}{p} = \left(\frac{v}{v'}\right)^k$$

dargestellt wird, in welcher p und v, sowie p' und v' zwei Paare zusammengehöriger Werthe des Druckes und des Volums, der Exponent k das Verhältniss $\frac{c_p}{c_v}$ bedeuten.

Die Drucke sind also den kten Potenzen der Volumina verkehrt proportional. Dieses Gesetz wird das Poisson'sche oder auch das potenzirte Mariotte'sche Gesetz genannt. Da wir hier die Methoden der höheren Mathematik nicht anwenden können, so wollen wir im folgenden Paragraphen einen von Albert Voss [1]) erdachten elementaren mathematischen Beweis dieses wichtigen Gesetzes mittheilen [2]).

118 **Ableitung des Poisson'schen oder potenzirten Mariotte'schen Gesetzes.** Ein Quantum eines vollkommenen Gases habe einen Anfangszustand, der durch das Volum v_0 den Druck p_0 und die Temperatur t_0 bestimmt ist, so dass also gilt:

$$p_0 v_0 = R\,(a + t_0).$$

Nun fügen wir bei constantem Druck eine Wärmemenge Q zu; dadurch ändern sich Volum und Temperatur und nehmen andere Werthe v_1 und t' an. Es muss dann gelten:

$$p_0 v_1 = R\,(a + t')$$
$$Q = c_p\,(t' - t_0),$$

da $p_0 v_1 - p_0 v_0 = R\,(t' - t_0)$ also $t' - t_0 = \frac{p_0\,(v_1 - v_0)}{R}$ ist, so giebt die Substitution:

$$Q = \frac{c_p p_0}{R}\,(v_1 - v_0) \quad \text{. 1)}$$

Jetzt nehmen wir bei constantem Volum diese Wärmemenge Q

[1]) Elementare Darstellung der mechanischen Wärmetheorie für Gase, Berlin 1887; Zeitschrift f. d. phys. u. chem. Unterricht von Poske **1**, 155.

[2]) Eine andere ebenfalls elementare Ableitung von Dr. Andr. Miller findet sich in den „Blättern für das bayerische Realschulwesen" 1891.

wieder fort; dadurch ändern sich Druck und Temperatur und nehmen die kleineren Werthe p_1 und t_1 an. Es gilt dann:

$$p_1 v_1 = R\,(a + t_1)$$
$$Q = c_0\,(t' - t_1),$$

da $p_0 v_1 - p_1 v_1 = R\,(t' - t_1)$ also $t' - t_1 = \frac{v_1}{R}(p_0 - p_1)$ ist, giebt die Substitution:

$$Q = \frac{c_v v_1}{R}\,(p_0 - p_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Setzen wir nun die beiden Ausdrücke für Q 1) und 2) einander gleich, so erhalten wir:

$$\frac{c_p p_0}{R}\,(v_1 - v_0) = \frac{c_v v_1}{R}\,(p_0 - p_1)$$

oder, indem wir $k = \frac{c_p}{c_v}$ einführen:

$$\frac{p_1 - p_0}{p_0} = -\,k\,\frac{v_1 - v_0}{v_1}.$$

Durch diese Gleichung finden wir also jenes Paar zusammengehöriger Werthe von v_1 und p_1, welches unter der Bedingung herstellbar ist, dass die algebraische Summe der zugeführten Wärmen $=$ Null ist.

Denken wir uns jetzt diesen Vorgang durch den folgenden ersetzt. Wir führen eine unendlich kleine Wärmemenge unendliche Male bei constantem Druck zu und bei constantem Volum wieder ab, so kommen wir ebenfalls zu einem solchen Zustande des Gases, für welchen die Summe der zugeführten Wärmen gleich Null ist, nur ist diesmal auch die in noch so kleiner endlicher Zeit hinzugeführte oder entzogene Wärme gleich Null, d. h. die Aenderung erfolgt adiabatisch.

Bezeichnen wir die in Folge solcher unendlich kleiner Aenderungen erlangten Drucke und Volumina der Reihe nach mit $p_1, p_2, p_3 \ldots p_{n-1}, p_n$ und $v_1, v_2, v_3 \ldots v_{n-1}, v_n$, so gelten für dieselben nach Obigem die Gleichungen:

$$\frac{p_1 - p_0}{p_0} = -\,k\,\frac{v_1 - v_0}{v_1}$$
$$\frac{p_2 - p_1}{p_1} = -\,k\,\frac{v_2 - v_1}{v_2}$$
$$\frac{p_3 - p_2}{p_2} = -\,k\,\frac{v_3 - v_2}{v_3}$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$
$$\frac{p_n - p_{n-1}}{p_{n-1}} = -\,k\,\frac{v_n - v_{n-1}}{v_n}.$$

Wir können nun zur Erleichterung der Rechnung die unendlich kleinen Wärmezufuhren so gewählt denken, dass die Druckzunahme

immer demselben Bruchtheile des vorhandenen Druckes gleich ist, d. h. dass

$$\frac{p_1 - p_0}{p_0} = \frac{p_2 - p_1}{p_1} = \cdots = \frac{p_n - p_{n-1}}{p_{n-1}} = \frac{q}{n},$$

wo $\frac{q}{n}$ eine Grösse ist, die, wenn n zunimmt, immer kleiner wird und für $n = \infty$ selbst unendlich klein wird. Man hat dann:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_0 \left(1 + \frac{q}{n}\right) \\ p_2 &= p_1 \left(1 + \frac{q}{n}\right) \\ &\vdots \\ p_{n-1} &= p_{n-2} \left(1 + \frac{q}{n}\right) \\ p_n &= p_{n-1} \left(1 + \frac{q}{n}\right), \end{aligned}$$

woraus durch successive Substitution erhalten wird:

$$p_n = p_0 \left(1 + \frac{q}{n}\right)^n.$$

Lassen wir jetzt n unendlich gross werden, so werden die Druckzunahmen und die entsprechenden Wärmezufuhren (und -abfuhren) unendlich klein, also die Aenderung eine adiabatische, wie sie in einem Gefässe stattfinden würde, dessen Wände für die Wärme undurchgängig sind.

Nun lehrt die Mathematik, dass der Grenzwerth von $\left(1 + \frac{q}{n}\right)^n$ für unendlich werdendes $n = e^q$ ist, wo e die bekannte Basis der natürlichen Logarithmen $= 2{,}71828 \ldots$ ist. Man erhält also:

$$p_n = p_0 e^q \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 3)$$

Weiter muss aber auch $-k \frac{v_1 - v_0}{v_1} = -k \frac{v_2 - v_1}{v_2} = \cdots = \frac{q}{n}$ sein, also

$$\begin{aligned} v_1 \left(1 + \frac{q}{k\,n}\right) &= v_0 \\ v_2 \left(1 + \frac{q}{k\,n}\right) &= v_1 \\ &\vdots \\ v_{n-1} \left(1 + \frac{q}{k\,.n}\right) &= v_{n-2} \\ v_n \left(1 + \frac{q}{k\,.n}\right) &= v_{n-1}; \end{aligned}$$

durch successive Substitution erhalten wir wieder:

$$v_n = \frac{v_0}{\left(1 + \frac{q}{k \cdot n}\right)^n}.$$

Lassen wir auch hier n unendlich gross werden, so kommt:

$$v_n = \frac{v_0}{e^{\frac{q}{k}}} = v_0\, e^{-\frac{q}{k}} \quad \ldots \ldots \ldots \quad 4)$$

Aus 3) und 4) folgt dann:

$$p_n v_n^k = p_0 v_0^k$$

oder

$$\frac{p_n}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v_n}\right)^k;$$

dieses ist das Poisson'sche oder potenzirte Mariotte'sche Gesetz, nach welchem sich Druck und Volum in einem Gefässe verändern, welches für die durch Compression oder Dilatation erzeugten Wärme- (Kälte-) mengen undurchdringlich ist.

Mit Hülfe desselben können wir unser obiges Beispiel viel schneller berechnen. Wir haben

$$log\, p' = log\, p + k\, log\, \frac{v}{v'},$$

$$log\, p' = log\, 10\,334 + 1{,}41\, log\, \frac{10}{9} = 4{,}014\,268 + 0{,}064\,517,$$

$$\text{„} \qquad = 4{,}078\,785$$

$$p' = 11\,990 \text{ wie oben.}$$

Berechnung der Endtemperatur eines ohne Wärmeabgabe comprimirten Gases. Es sei gegeben die Anfangstemperatur $T = 272{,}6 + t$ und das Volum v eines vollkommenen Gases. Es soll die Temperatur T' berechnet werden, welche bei der Compression auf das Volum v' eintritt, wenn keine Wärme austreten kann. 119

Diese Aufgabe, welche wir im §. 117 in einem Beispiele durch ein Annäherungsverfahren gelöst haben, ist ebenfalls schneller mittelst des potenzirten Mariotte'schen Gesetzes zu lösen.

Multiplicirt man beide Seiten der Gleichung

$$\frac{p'}{p} = \left(\frac{v}{v'}\right)^k$$

mit $\frac{v'}{v}$, so kommt zunächst

$$\frac{p'v'}{p\,v} = \frac{v'}{v}\left(\frac{v}{v'}\right)^k = \left(\frac{v}{v'}\right)^{k-1}.$$

Nach Mariotte's Gesetz ist nun

$$p' v' = R T' \quad \text{und} \quad p v = R T,$$

also

$$\frac{p' v'}{p v} = \frac{T'}{T},$$

mithin

$$\frac{T'}{T} = \left(\frac{v}{v'}\right)^{k-1} \quad \dots \dots \dots \quad 1)$$

woraus folgt:

$$T' = T \left(\frac{v}{v'}\right)^{k-1} = T \left(\frac{v}{v'}\right)^{0,41}.$$

In Worten: Die absoluten Temperaturen sind den (k—1)ten Potenzen der Volumina verkehrt proportional.

Bei dem im §. 117 berechneten Beispiele war

$$\frac{v}{v'} = \frac{10}{9}, \; T = 0^0 \text{C.} = 272{,}6^0 \text{ absoluter Temperatur.}$$

Man findet daher:

$$log\; T' = log\; 272{,}6 + 0{,}41\; log \frac{10}{9}$$

$$= 2{,}435\,526 + 0{,}018\,760 = 2{,}454\,286$$

$$T' = 284{,}6^0.$$

Die Temperaturerhöhung $\tau = T' - T$ beträgt also 284,6 — 272,6 = 12,0^0, wie wir auch durch das Näherungsverfahren erhalten haben.

Statt des Anfangs- und Endvolums v und v' kann aber auch der Anfangs- und Enddruck gegeben sein, so dass die Aufgabe lautet:

Ein vollkommenes Gas von der Temperatur T wird vom Anfangsdruck p bis zum Enddruck p' comprimirt, welches ist die schliessliche Temperatur T', wenn keine Wärme entweichen kann?

Aus

$$\left(\frac{v}{v'}\right)^k = \frac{p'}{p}$$

folgt

$$\frac{v}{v'} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{1}{k}},$$

multiplicirt man beiderseits mit $\frac{p}{p'}$, so kommt:

$$\frac{v p}{v' p'} = \frac{p}{p'} \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{1}{k}} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{1}{k} - 1} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{1 - \frac{1}{k}} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

und wenn man wieder $vp = R\,T$, $v'p' = R\,T'$ substituirt:

$$\frac{T}{T'} = \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}} \quad \dots \dots \dots \dots \quad 2)$$

mithin

$$T' = T\left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{k-1}{k}} = T\left(\frac{p'}{p}\right)^{0,2907}.$$

In Worten: D i e a b s o l u t e n T e m p e r a t u r e n s i n d d e n $\left(\frac{k-1}{k}\right)$ t e n P o t e n z e n d e r D r u c k e d i r e c t p r o p o r t i o n a l.

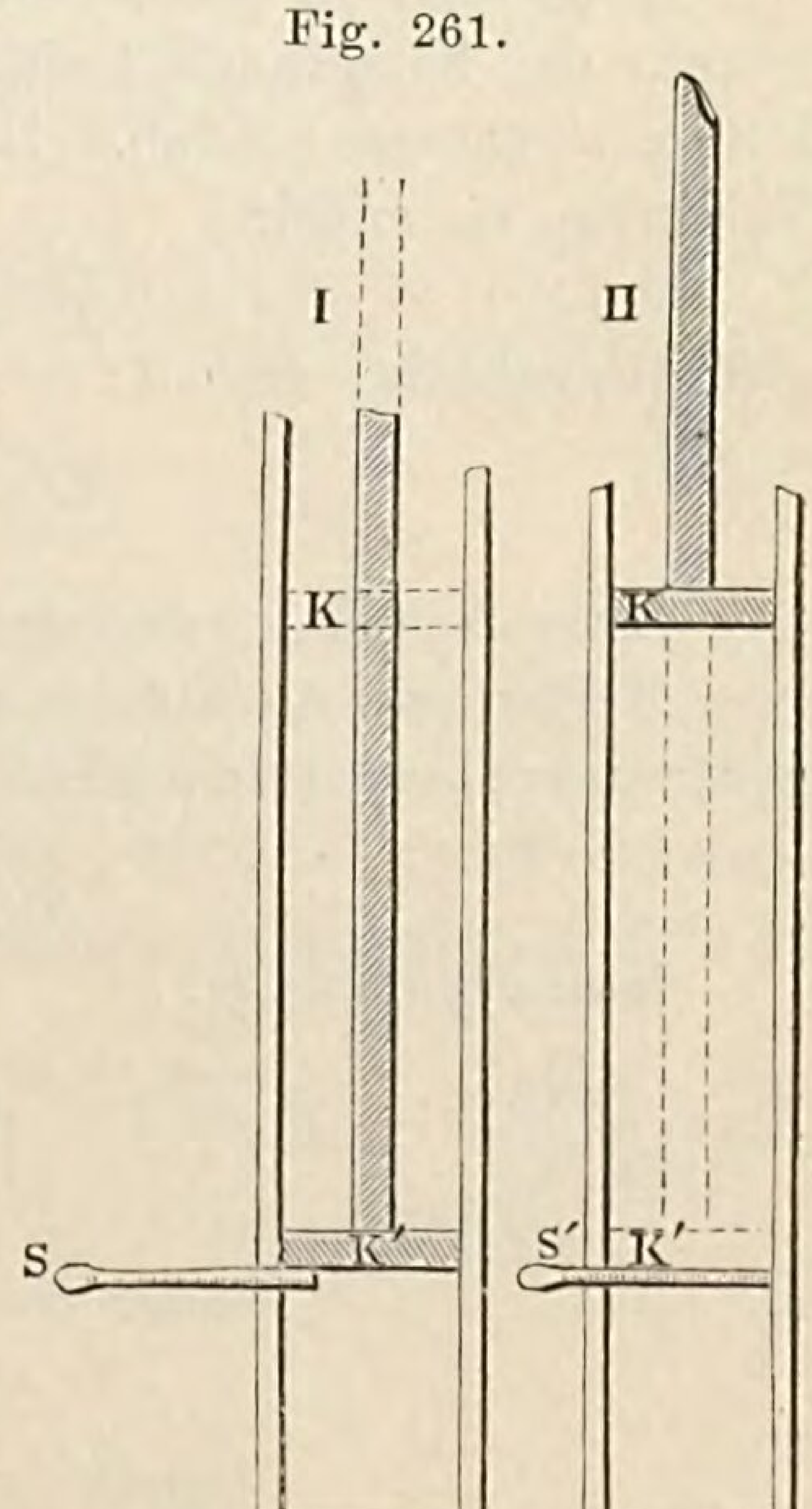
Bei dem im §. 117 durch Annäherung berechneten Beispiele hatten wir $\frac{p'}{p} = \frac{11\,900}{10\,034}$, $T = 272{,}6$. Wir erhalten daher:

$$\begin{aligned} \log T' &= \log 272{,}6 + 0{,}2907\,(\log 11\,900 - \log 10\,034) \\ &= 2{,}435\,526 + 0{,}2907\,(4{,}078\,785 - 4{,}014\,268) \\ &= 2{,}454\,281 \\ T' &= 284{,}6 \text{ wie oben.} \end{aligned}$$

Wir brauchen wohl nicht erst darauf aufmerksam zu machen, dass die Gleichungen 1) und 2) dieses Paragraphen, sowie die Gleichung 1) des vorigen Paragraphen nicht bloss für Compression, sondern auch für Ausdehnung eines vollkommenen Gases gelten, wenn dieselbe in der Weise vor sich geht, dass keine Wärme zu- oder abgeführt wird und der äussere Druck immer unendlich nahe gleich dem inneren Gegendrucke bleibt.

Berechnung der Arbeit bei der Compression eines Gases ohne Wärmeabgabe. 120 Die Ergebnisse des vorigen Paragraphen setzen uns nun in die Lage, die Arbeit zu berechnen, welche verbraucht wird, um ein vollkommenes Gas zu comprimiren, welches von allem Wärmeverkehr von aussen abgesperrt ist. Auf dieselbe Weise erhalten wir auch die Arbeit, welche das Gas l e i s t e t, indem es sich adiabatisch ausdehnt.

Fig. 261.



Es ist zunächst zu erweisen, dass alle zur Compression aufgewendete Arbeit ausschliesslich in Wärme verwandelt wird, und kein Bruchtheil zu anderen Wirkungen verbraucht wird. Wir können dieses etwa folgendermaassen zeigen:

Fig. 261 stelle das Schema eines Apparates vor, der aus einer Röhre besteht, in der ein Kolben K luftdicht auf und ab bewegt werden kann. Ausserdem sei ein seitlicher Schieber S vorhanden, der, wenn er in die Lage S' gebracht wird, das unterhalb befindliche Volum v' luft-

dicht abschliesst. Der Kolben habe eine Anfangsstellung K, die darunter befindliche Luft betrage 1 kg, habe das Volum v, den Druck p und die absolute Temperatur T. Bei offenem Schieber S sei dieser Kolben in die Lage K' gebracht und dann der Schieber in die Lage S' verschoben worden. Nun hat die Luft das Volum v', den Druck p' und die Temperatur T'. Jetzt denken wir uns der Luft so viel Wärme Q entzogen, dass ihre Temperatur nur mehr T, wie anfangs, beträgt. Inzwischen ziehen wir den Kolben in die Lage K zurück, so dass zwischen dem Schieber und dem Kolben ein Vacuum hergestellt ist. Oeffnen wir nun wiederum den Schieber S', so dehnt sich die comprimirte Luft ohne Arbeitsleistung aus, sie erleidet dabei, wie wir durch Joule's Versuche wissen, keine Temperaturerniedrigung, hat also die Anfangstemperatur T, das Anfangsvolum v und den Anfangsdruck p, befindet sich also überhaupt ganz im Anfangszustande, von dem wir ausgegangen sind. Diesen Vorgang können wir beliebig oft wiederholen und würden dabei jedesmal ein Arbeitsquantum L in ein Wärmequantum Q überführen. Wir sind daher sicher, dass die aufgewendete Arbeit ganz und ausschliesslich in Wärme verwandelt ist, da die Luft schliesslich immer wieder in denselben Zustand zurückkehrt, also keinerlei Wirkung in ihr zurückgeblieben ist.

Nach dem Satze von der Aequivalenz von Arbeit und Wärme ist daher

$$L = \frac{Q}{A}, \quad \text{wo } A = \frac{1}{424} \text{ ist.}$$

Q ist aber die durch Compression entstandene Wärme, durch deren Abfuhr das Kilogramm Luft von T' auf T gesunken ist, während das Volum v' constant blieb. Ist c_v die Wärmecapacität bei constantem Volum, so ist mithin

$$Q = c_v\,(T' - T),$$

also die gesuchte Arbeit:

$$L = \frac{c_v}{A}\,(T' - T) \quad \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

Diese Arbeit ist also der Temperaturdifferenz proportional.

Wollen wir dieselbe durch die Volumina ausdrücken, so brauchen wir nur zu berücksichtigen, dass nach §. 119 1)

$$T = T'\left(\frac{v'}{v}\right)^{k-1}.$$

Man erhält daher:

$$\left.\begin{aligned} L &= \frac{c_v}{A}\left[T' - T'\left(\frac{v'}{v}\right)^{k-1}\right] = \frac{c_v}{A}\,T'\left[1 - \left(\frac{v'}{v}\right)^{k-1}\right] \\ \text{oder } &= \frac{c_v}{A R}\,p'\,v'\left[1 - \left(\frac{v'}{v}\right)^{k-1}\right] \\ \text{oder } &= \frac{p'\,v'}{k-1}\left[1 - \left(\frac{v'}{v}\right)^{k-1}\right] \end{aligned}\right\} \quad \ldots \quad 2)$$

Will man statt dessen das Verhältniss der Drucke einführen, so setzt man nach §. 119 2)

$$T = T' \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

und erhält dann

$$\left.\begin{aligned} L = \frac{c_v}{A}\left[T' - T'\left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] &= \frac{c_v}{A}\, T'\left[1 - \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] \\ \text{oder} &= \frac{c_v}{AR}\, p'\, v'\left[1 - \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] \\ \text{oder} &= \frac{p'\, v'}{k-1}\left[1 - \left(\frac{p}{p'}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad 3)$$

Wir wollen zur Erläuterung noch ein Zahlenbeispiel beifügen.

Wie weit muss Luft von 0^0 und 760 mm Druck zusammengedrückt werden, damit ihre Spannung sich verdopple? wie weit erwärmt sie sich dabei? wie viel Arbeit ist dazu erforderlich, wenn ihre Masse ein Kilogramm beträgt?

Nach §. 118 haben wir:

$$\frac{p}{p'} = \left(\frac{v'}{v}\right)^k,$$

also

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{v'}{v}\right)^{1,41}$$

$$\frac{v'}{v} = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{1,41}} = \left(\frac{1}{2}\right)^{0,709}$$

$$log\,\frac{v'}{v} = 0,709\ log\,\frac{1}{2} = -\ 0,709\ .\ 0,30103 = 0,78657$$

$$\frac{v'}{v} = 0,6118.$$

Man sieht also, dass bei der adiabatischen Compression eine Volumverminderung auf 0,6118 genügt, um den Druck zu verdoppeln, während nach der isothermischen Compression, d. i. nach dem Mariotte'schen Gesetze, die Volumverminderung bis auf 0,5 gehen muss.

Um die Temperaturerhöhung zu finden, setzen wir nach §. 119 2)

$$T' = T\left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{k-1}{k}} = 272,6\ .\ 2^{0,2907}$$

$$log\ T' = log\ 272,6 + 0,2907\ log\ 2 = 2,523035$$

$$T' = 333,45^0,$$

also in Celsiusgraden:

$$t = 333,45 - 272,6 = 60,85^0.$$

Die nöthige Arbeit finden wir nach der oben entwickelten Formel 1)

$$L = \frac{c_v}{A}(T' - T) = 0{,}1685 \,.\, 424 \,.\, 60{,}85$$

$$L = 4347{,}367 \text{ mkg.}$$

Die erzeugte Wärme erhielte man durch Weglassung des Factors 424:

$$Q = 10{,}253 \text{ Calorien.}$$

121 **Erweiterung des Energiebegriffes; Princip der Erhaltung der Energie; I. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.** Im §. 58 des ersten Bandes haben wir die Energie definirt als die Fähigkeit, eine Arbeit zu leisten.

Energie besitzt demnach eine gehobene Last, weil sie fähig ist, durch ihr Herabsinken eine andere Last zu heben, also die Anziehung der Schwere längs der Hubhöhe zu überwinden. Doch dürfen wir nicht übersehen, dass in diesem Falle die Energie nicht der Last allein, sondern dem System Erde und Last zukommt, welche sich gegenseitig anziehen und sich auch beim Falle gegenseitig nähern. Die Arbeitsfähigkeit dieses Systems ist also durch die gegenseitige Lage der Massen gegeben und wird demnach auch als Energie der Lage oder auch als potentielle Energie bezeichnet. Hierher gehört demnach auch die Energie der Wassergefälle und die Energie der allgemeinen Gravitation der Himmelskörper.

Energie besitzt aber auch eine gespannte Feder, welche ebenfalls durch die Lage der kleinsten Theile bedingt ist, da sie aufhört, sobald die Feder ihre Ruhelage angenommen hat. Wir wollen dieselbe also etwa Energie der Elasticität oder der Spannkraft nennen.

Energie besitzt aber auch jeder bewegte Körper, sei es, dass diese Bewegung fortschreitend, rotirend oder schwingend ist. Diese Energie wird gewöhnlich lebendige Kraft oder besser Bewegungsenergie, actuelle oder kinetische Energie genannt. Solcher Art ist die Energie des rasch fliessenden Wassers, der Winde, der abgeschossenen Kugel, des Schwungrades, des geschwungenen Hammers etc.

Eine eigenthümliche Zwischenstellung nehmen nun jene Energieformen an, welche sich bei näherer Betrachtung als im fortwährenden Wechsel kinetischer Energie in potentielle und umgekehrt begriffen darstellen. Es ist dies die Energie der schwingenden Bewegungen. Ein Pendel z. B. erhält im Momente des Durchganges durch die Ruhelage das Maximum kinetischer Energie, im Momente des grössten Ausschlages ist diese gleich Null, dafür ist die potentielle Energie am grössten geworden, denn die Pendelkugel hat die grösste Höhe erreicht. Gleich darauf sinkt sie wieder, die potentielle Energie wird zurückverwandelt in kinetische Energie. So ist es bei allen

schwingenden Körpern, also auch bei den tönenden Körpern, wie die Stimmgabel. Bei den Schwingungen der Gase wird sogar jedesmal ein Theil der potentiellen Energie in Wärme und diese zurück in potentielle Energie verwandelt, da das Gas abwechselnd adiabatisch comprimirt und wieder ausgedehnt wird. Umkreist ein Weltkörper einen anderen in einer Ellipse, wie z. B. die Erde die Sonne, so wird bei jedem halben Umlaufe auf dem Wege von der Sonnennähe bis in die Sonnenferne kinetische Energie in potentielle umgewandelt, während im darauf folgenden Halbjahre die umgekehrte Verwandlung eintritt. Bei der Schallbewegung findet dieser fortwährende Wechsel zwischen kinetischer und potentieller Energie mit der grössten Schnelligkeit statt.

Die bisher erwähnten Energieformen können wir als mechanische Energie zusammenfassen.

Die Entstehung der Wärme aus mechanischer Energie und die Rückbildung der Wärme in solche veranlassen uns dann, dieselbe ebenfalls als Energie (calorische Energie) anzuerkennen. Wenn, wie wir später hören werden, die Wärme durch Bewegungen der Molecüle und Atome zu erklären ist, so wäre sie ebenfalls als kinetische Energie oder „lebendige Kraft“ aufzufassen. Diese hypothetische Bewegung der Molecüle und Atome unterscheidet sich von der Bewegung der compacten Massen dadurch, dass bei ersterer den einzelnen Molecülen und Atomen besondere Bahnen zugeschrieben werden, während bei der Bewegung compacter Massen stets die benachbarten Molecüle nahe parallele Bahnen beschreiben. Man hat daher für die letzteren die Bezeichnung geordnete Bewegung, für die hypothetische Bewegung, die wir Wärme nennen, die Bezeichnung ungeordnete Bewegung in Anwendung gebracht. Demnach wäre also die Wärme kinetische Energie der ungeordneten Bewegung der Molecüle und Atome.

Wir sehen aber Wärme nicht allein verschwinden, wenn mechanische Arbeit geleistet wird, sondern auch dann, wenn der Aggregatzustand erhöht wird (latente Schmelzwärme und Verdampfungswärme). Wir sind daher genöthigt, den Uebergang zu höheren Aggregatzuständen als Aufspeicherung von Energie aufzufassen; wir wollen sie moleculare Energie nennen.

Ferner verschwindet meistens Wärme, wenn ein Körper zersetzt wird, und umgekehrt entsteht Wärme bei der chemischen Verbindung, z. B. der Verbrennung. Somit haben wir auch eine chemische Energie oder Energie der Affinität.

Endlich entsteht auch mechanische Arbeit in Folge magnetischer und elektrischer Anziehung, sowie durch den elektrischen Strom (magnetische, elektrische Energie) und es entsteht Wärme durch Bestrahlung mit Licht- und Wärmestrahlen (Strahlungsenergie).

Man theilt die Energie eines Körpers wohl auch in eine äussere und innere Energie ein und nennt die letztere auch seine wesent-

liche Energie. Letztere ist diejenige Arbeitsfähigkeit, die ein Körper ausschliesslich in Folge seines augenblicklichen Zustandes ohne Einwirkung von aussen besitzt. Eine abgeschossene Bombe z. B. enthält als äussere Energie die ihrer fortschreitenden Bewegung, als innere ihre Wärme und ihre Explosionsfähigkeit.

Jeder Körper enthält eine gewisse Menge von Energie, die wir nie im Stande sind, ihm ganz zu entziehen, da wir ihn nie bis zum absoluten Nullpunkte abzukühlen vermögen. Wir können demnach auch nie den ganzen Energieinhalt der absoluten Grösse nach bestimmen. Wir können nur den Energieinhalt bei irgend einem Zustande mit dem bei einem anderen Zustande, den wir als Normalzustand bezeichnen, vergleichen und die Differenz der Energieinhalte bestimmen. Wir werden zu diesem Zwecke den einen Zustand durch Arbeits- oder Wärmezufuhr oder -abfuhr in den anderen überführen, und dann die algebraische Summe dieser Energieänderungen berechnen. Solche Energiedifferenz haben wir beispielsweise im §. 94 für Knallgas und Wasser berechnet, jedoch damals nicht in Arbeitseinheiten, sondern in Calorien angegeben.

Nimmt man die Energie beim Normalzustande zum Ausgangspunkte, so kann man auch von negativer Energie sprechen. Dieselbe ist aber nicht wirklich negativ, so wenig als die Temperaturen, die unterhalb des Anfangspunktes der Celsiusscala liegen, einer negativen Wärme entsprechen.

Es ist nun naheliegend, dass man, nachdem einmal nachgewiesen war, dass bei allen Wandlungen der mechanischen Energie die Quantität derselben unverändert bleibt, dabei nicht stehen blieb, sondern nachforschte, ob dies nicht auch bei allen übrigen Formen der Energie ebenso gelte. Auf diese Weise ist man zur Erkenntniss der Gültigkeit des „Princips der Erhaltung der Energie" gelangt. Für beschränkte Gebiete der Naturerscheinungen ist dieses Princip schon von Newton und D. Bernouilli ausgesprochen worden. Als allgemeines Princip ist dasselbe erst von dem deutschen Arzte Julius Rob. Mayer aus Heilbronn 1842 in der mehrmals citirten Abhandlung [1]), dann mit grösserer Klarheit von Hermann Helmholtz [2]) erfasst und dargestellt worden. In seinen Anwendungen auf die Wärmelehre wird dieses Princip als der I. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bezeichnet.

Ausgehend von der Thatsache, dass wir durch die Spectralanalyse nicht nur auf unserer Sonne, sondern auch auf den entfernteren Fixsternen und Nebelflecken mehrfach dieselben Stoffe nachweisen konnten,

[1]) J. R. Mayer: „Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur", Liebig's Ann. **42**, 233; gesammelte Abhandlungen, Stuttgart 1892.

[2]) H. Helmholtz: „Die Erhaltung der Kraft" 1847; gesammelte Abhandlungen I.

welche wir auf der Erde vorfinden und in der Erwägung, dass dieselben Stoffe auch von denselben Kräften belebt seien, gelangen wir zu der Vermuthung, dass das Princip der Energie für das Universum überhaupt gelte, und in der That hat R. Clausius durch eine kühne Verallgemeinerung den Satz von der Erhaltung der Energie in der Form ausgesprochen:

„die Energie des Weltalls ist constant".

Wir können dies weder bestreiten noch beweisen und wollen stets eingedenk sein, dass die Physik eine Erfahrungswissenschaft ist, deren sichere Erkenntnisse nur so weit reichen, als ihre Beobachtungen.

Forscht man den Quellen der Energie auf der Oberfläche der Erde nach, so wird man fast ausschliesslich zuletzt auf die Sonne zurückgeführt. Die Muskelkraft der Menschen und Thiere beruht auf dem Verbrennungsprocess der Nahrungsmittel und diese führt zurück zum Pflanzenprocess, welcher seine Energie vom Sonnenlicht und der Sonnenwärme empfängt. Die Energie der Dampfmaschine führt auf die Verbrennungswärme der Steinkohle, also wiederum auf den vorweltlichen Pflanzenwuchs und durch diesen zur Sonne zurück. Dasselbe ist mit der Energie der Winde und der Gewässer der Fall, denn diese verdanken ihre Energie den meteorologischen Processen, die durch die Sonnenwärme eingeleitet werden. Die Energie des elektrischen Stromes beruht auf den chemischen Processen in der galvanischen Säule. Die Oxydation des Zinkes in derselben setzt eine Reduction des Zinkes aus seinen Erzen durch Kohle voraus, welche also wiederum auf die Sonne zurückführt.

Die von der Sonne der Erde zugesendete Energiemenge ist, obwohl riesengross, doch nur ein sehr kleiner Bruchtheil derjenigen, welche sie fort und fort in Form von Licht- und Wärmestrahlen in den Weltenraum aussendet. Wie diese ungeheuren Verluste an Energie ersetzt werden, darüber haben sowohl J. R. Mayer als auch andere Physiker (Helmholtz, Siemens) mehr oder weniger befriedigende Theorien aufgestellt, welche ausserhalb der Aufgaben dieses Buches stehen.

Umkehrbare und nicht umkehrbare Verwandlungen der Energie. In dem bisher Vorgetragenen wurde gezeigt, dass, so oft zwischen den Arten der mechanischen Energie [Arbeit[1]) und lebendige Kraft] und der Wärme eine Umwandlung stattfindet, dies stets nach dem Princip der Erhaltung der Energie geschieht, das heisst, dass die umgesetzten Energiemengen einander äquivalent sind. 122

[1]) Wir haben schon im §. 108 bemerkt, dass man unter „Arbeiten" den Vorgang der Ueberwindung einer Kraft längs eines Weges versteht, während man die durch das Arbeiten übertragene oder aufgespeicherte Energie mit „Arbeit" zu bezeichnen pflegt. In diesem Sinne ist dieses Wort auch hier gebraucht.

Damit ist aber nicht gesagt, dass jede dieser Energiearten ohne Beschränkung in jede andere umgewandelt werden könne. Ein genaues Studium dieser Vorgänge zeigt vielmehr, dass allerdings die Umwandlungen von mechanischer Arbeit in lebendige Kraft und zurück, sowie die von Arbeit in Wärme oder von lebendiger Kraft in Wärme stets vollständig realisirbar sind, ohne dass irgend welche andere Veränderungen als Compensation dieser Umwandlung zurückbleiben müssen. Dagegen ist es nicht immer möglich, ohne solche Compensation, Wärme vollständig in mechanische Arbeit oder lebendige Kraft zu verwandeln. Wir kommen vielmehr bei genauerer Untersuchung zu dem Resultate, dass in Bezug auf die Umwandlung mechanischer Energie in calorische Energie und umgekehrt keine symmetrische Reciprocität herrsche. Die Sache verhält sich vielmehr so, als ob in der Natur eine Tendenz bestände, welche die Umwandlung von mechanischer Energie in calorische gegenüber der entgegengesetzten begünstigt.

Wir wollen diesem etwas schwierigen Gegenstande dadurch näher treten, dass wir das Gesagte an einzelnen concreten Fällen nachweisen.

Dass Arbeit in Form von gehobener Last in lebendige Kraft und umgekehrt ohne Beschränkung verwandelbar sind, zeigt uns jedes Pendel, welches ohne Reibung und Luftwiderstand schwingt. So oft die Pendelkugel in der höchsten Lage ist, besitzt sie nur die Energie der Lage, an dem tiefsten Punkte angekommen, besitzt sie nur mehr Energie der Bewegung. Aber sofort beginnt ohne fremde Hülfe oder anderweitige Compensation die Rückverwandlung in Energie der Lage, indem die Kugel wieder auf die ursprüngliche Höhe ansteigt.

Ebenso ist die Arbeit in Form einer gespannten Feder in lebendige Kraft und zurück verwandelbar. So oft die Feder sich in der grössten Excursion befindet, ist die lebendige Kraft gleich Null, die potentielle Energie der Feder im Maximum, so oft sie durch die Ruhelage schwingt, ist die lebendige Kraft ein Maximum, dafür die potentielle Energie der Feder gleich Null.

Nun ist allerdings richtig, dass weder ein Pendel noch eine Feder je in der Wirklichkeit auf immer in Schwingung bleibt; durch äussere und innere Reibung, Luftwiderstand etc. wird in der Praxis immer ein mehr oder minder kleiner Bruchtheil der mechanischen Energie in Wärme umgesetzt. Aber wir können diesen Bruchtheil wenigstens willkürlich um so kleiner machen, je sorgfältiger wir alle Anlässe zur Reibung vermeiden. Es ist uns deshalb gestattet, zu behaupten, dass wenigstens theoretisch die Umwandlungen der verschiedenen Arten mechanischer Energien in einander und rückwärts ohne Beschränkung vollständig möglich sind.

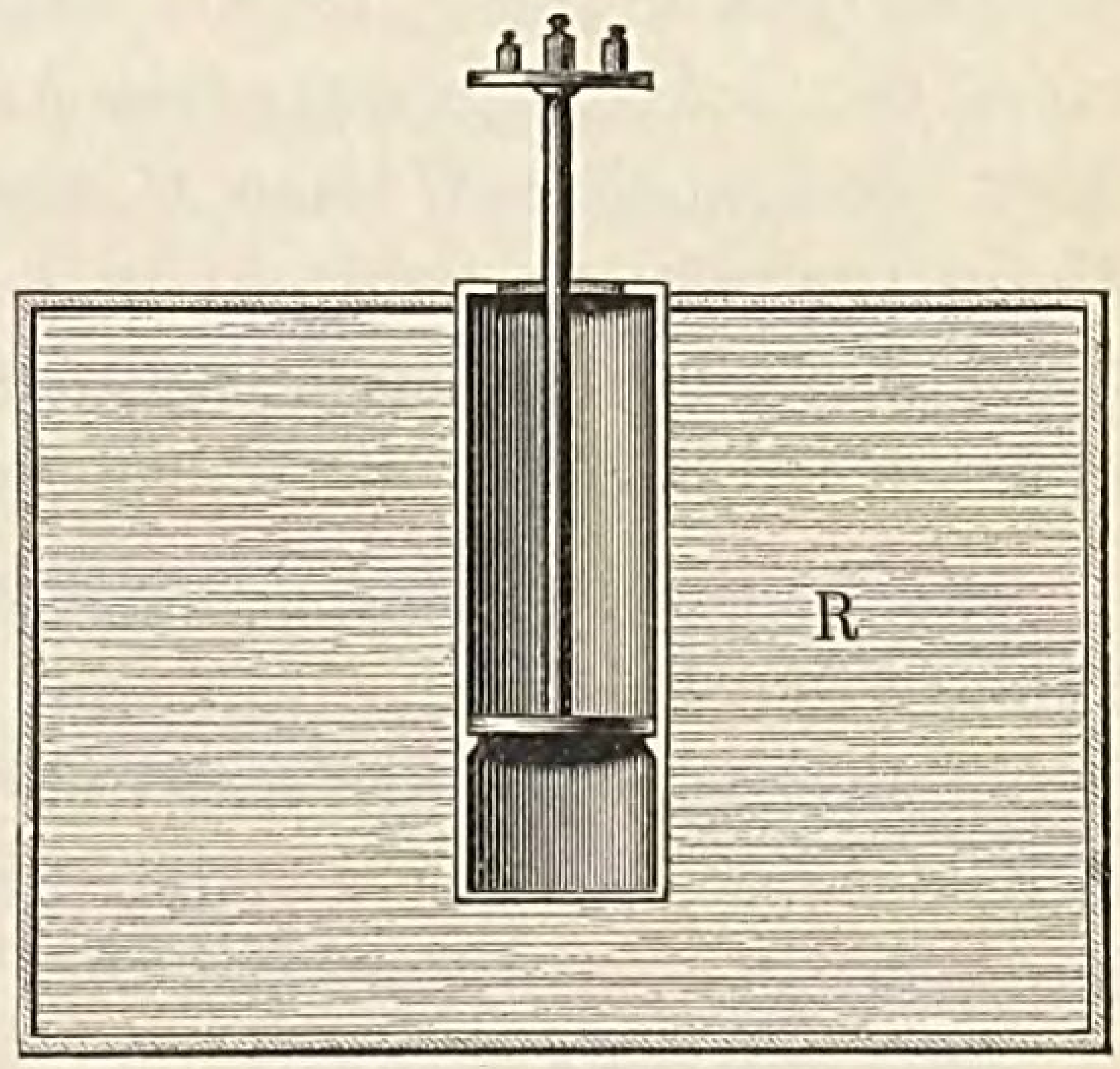
Ebenso lässt sich nun zeigen, dass die mechanische Energie jeder Art stets vollständig in Wärme verwandelbar ist.

Fertigen wir die Pendelkugel aus einem unelastischen Materiale und lassen sie im Moment, wo sie die Ruhelage passiren würde, auf

eine feste Wand aufschlagen, so wird die mechanische Energie in Wärme verwandelt. Dasselbe gilt von der Energie der gespannten Feder. Ist aber einmal diese Umwandlung in Wärme erfolgt, so giebt es auf der ganzen Welt kein Mittel, diese Wärme vollständig wieder in Arbeit zurück zu verwandeln.

Man könnte nun annehmen, dass dies nur an der speciellen Anordnung des Versuches liege; in der That wäre es ein Irrthum, zu behaupten, dass nie ein gegebenes Wärmequantum vollständig in Arbeit verwandelt werden könne. Wir wollen, um dies einzusehen, folgende Versuche ins Auge fassen (Fig. 262). In dem Reservoir R befinde sich eine grosse Wassermenge von constanter Temperatur t. In dieselbe sei ein Cylinder mit einem leichten Kolben, der sich luftdicht, aber ohne Reibung auf und ab bewegen lässt, eingesenkt. Die Wände des Cylinders seien gut wärmeleitend. Die Kolbenstange trage oben eine Plattform zur Aufnahme von Belastung. Nach Auflegen einer solchen Last sei Gleichgewicht eingetreten, indem die Luft auf kleineres Volum gebracht worden und der ganze Apparat die Temperatur t angenommen habe. Nun beginnt der erste Versuch damit, dass wir von der Plattform verschwindend kleine Mengen der Belastung allmälig abnehmen. Es ist dies theoretisch ohne Arbeitsaufwand möglich, denn wir können diese Massen durch horizontalen Transport auf eine gleich hohe daneben befindliche Bühne abgeführt denken. Jede solche unendlich kleine Entlastung stört das Gleichgewicht, die Luft hebt den Kolben um ein Kleines, wobei sie Arbeit leistet und Wärme verbraucht. Die Temperatur der Luft würde dabei um ein Weniges sinken, aber dieser Wärmeverlust wird sofort aus dem als unendlich gross anzusehenden Wärmevorrathe des Reservoirs ersetzt. Somit wird die Temperatur der Luft immer wieder auf die ursprüngliche Höhe t ergänzt. So geht das fort, bis der Kolben die höchste Höhe erreicht hat, die ihm der Apparat gestattet.

Fig. 262.



Am Ende dieser ersten Phase des Processes haben wir eine gewisse Arbeit L gewonnen, die sich aus der Summe der einzelnen Arbeiten zusammensetzt; wir haben dafür eine äquivalente Wärmemenge Q aufgebraucht, welche dem Reservoir entnommen wurde. Die Luft selbst enthält genau so viel Wärme als ursprünglich, denn ihre Masse und ihre Temperatur sind ebenso gross wie am Anfange; nur ihr Volum ist grösser geworden.

Auf diese Weise ist also thatsächlich ein Wärmequantum vollständig in Arbeit verwandelt.

Die erste Phase des Processes kann nun in einer zweiten Phase vollständig rückgängig gemacht werden. Zu diesem Zwecke wird die Belastung wieder allmälig in unendlich kleinen Portionen aufgelegt. Jede solche drückt die Luft ein wenig zusammen, wobei Arbeit verbraucht und Wärme erzeugt wird. Die Temperatursteigerung, welche dadurch eintreten würde, wird aber vermieden, indem die entstehende Wärme sofort an das umgebende Wasser abgeführt wird, dessen Temperatur dadurch nicht merklich gesteigert wird. Die Compression ist also eine isothermische, wie vorhin die Ausdehnung. Sobald der Kolben die Anfangsstellung wie vor dem ersten Versuche erreicht hat, ist genau die früher gewonnene Arbeit L wieder aufgezehrt und die früher verbrauchte Wärme Q restituirt. Der Process ist daher vollständig rückgängig gemacht und Alles wieder im alten Zustande. Die beiden Phasen des Processes zusammen lassen also schliesslich die Grösse des Arbeits- und Wärmevorraths unverändert.

Die Bedingung dafür, dass der Process in dieser Weise verläuft, ist, dass der Druck der Luft auf den Kolben in der ersten Phase des ganzen Processes immer nur um ein unendlich Kleines grösser ist als die Belastung, in der zweiten Phase dagegen nur um ein unendlich Kleines kleiner.

Nun machen wir aber einen zweiten Versuch in anderer Weise. Nachdem die erste Phase wie beim ersten Versuche abgelaufen, beginnen wir die zweite Phase damit, dass wir den Kolben mit überwiegender Kraft plötzlich niederdrücken und so auf die ursprüngliche Höhe zurückbringen. Die Luft wird adiabatisch comprimirt, denn die Wärme hat nicht Zeit, in das Reservoir abzufliessen, die Temperatur der Luft, also auch ihr Gegendruck ist während der Compression höher als beim ersten Versuche, die Summe der verbrauchten Arbeit ebenfalls grösser, also etwa $= L + l$, die erzeugte Wärme daher ebenfalls grösser, also $Q + q$. Am Schlusse des ganzen Versuches, nachdem die erzeugte Wärme ins Reservoir R abgeflossen, wäre die Luft genau im Anfangszustande, der Wärmevorrath in R wäre aber um q grösser, der Arbeitsvorrath um l kleiner als früher. Es wäre als Gesammtresultat des Versuches eine Verwandlung der Arbeitsmenge l in die Wärmemenge q zu verzeichnen.

Nun machen wir einen dritten Versuch, wobei wir umgekehrt in der ersten Phase den Kolben plötzlich steigen machen, indem wir ihn plötzlich entlasten. Nun braucht die Luft wenig Arbeit zu leisten, um den Kolben zu heben, denn sie hat nur den Luftdruck zu überwinden. Diese Arbeit sei $L - l'$, sie verbraucht daher auch nur weniger Wärme: $Q - q'$. Sobald diese aus dem Reservoir ersetzt und das Gleichgewicht eingetreten ist, lassen wir die zweite Phase wieder in isothermischer Weise vor sich gehen, wie beim ersten Versuche. Dabei wird die Arbeit L verbraucht, die Wärme Q erzeugt. Das Gesammt-

resultat ist, dass eine Arbeit $= L - (L - l') = l'$ verbraucht und eine äquivalente Menge Wärme $= Q - (Q - q') = q'$ gewonnen ist.

Der dritte Versuch endet also wie der zweite mit einer Umwandlung von Arbeit in Wärme. Dies würde in noch grösserem Maasse der Fall sein, wenn wir die erste Phase des dritten Versuches mit der zweiten Phase des zweiten combinirt hätten. Wir mögen nun den ganzen Versuch wie immer durchführen, sobald wir den Anfangszustand der Luft wieder erreicht haben, ist die ursprünglich vorhandene mechanische Energie auf keinen Fall vermehrt, und die ursprünglich vorhandene Wärmemenge auf keinen Fall vermindert. Nur in einem Grenzfalle (bei Versuch 1) sind beide gleich geblieben. Im Allgemeinen endet der Versuch mit Vermehrung der Wärme auf Kosten der Arbeit.

So unzweifelhaft aus dem ersten Versuche hervorgeht, dass wir ein gegebenes Quantum Wärme vollständig in Arbeit verwandeln können, ebenso sicher ist, dass wir auf diese Weise mittelst desselben Apparates nicht unbeschränkte Mengen von Wärme fortdauernd in Arbeit verwandeln können. Denn nach Beendigung der ersten Phase ist der Apparat arbeitsunfähig geworden. Soll die Luft noch einmal Arbeit leisten, so muss sie vorher wieder auf kleineres Volum gebracht werden, dazu muss aber mindestens ebenso viel Arbeit verbraucht werden, als wir früher gewonnen haben. Dagegen kann derselbe Apparat nach und nach beliebig grosse Arbeitsmengen in Wärme umsetzen, wenn wir nur die Compression und Expansion nicht isothermisch vor sich gehen lassen.

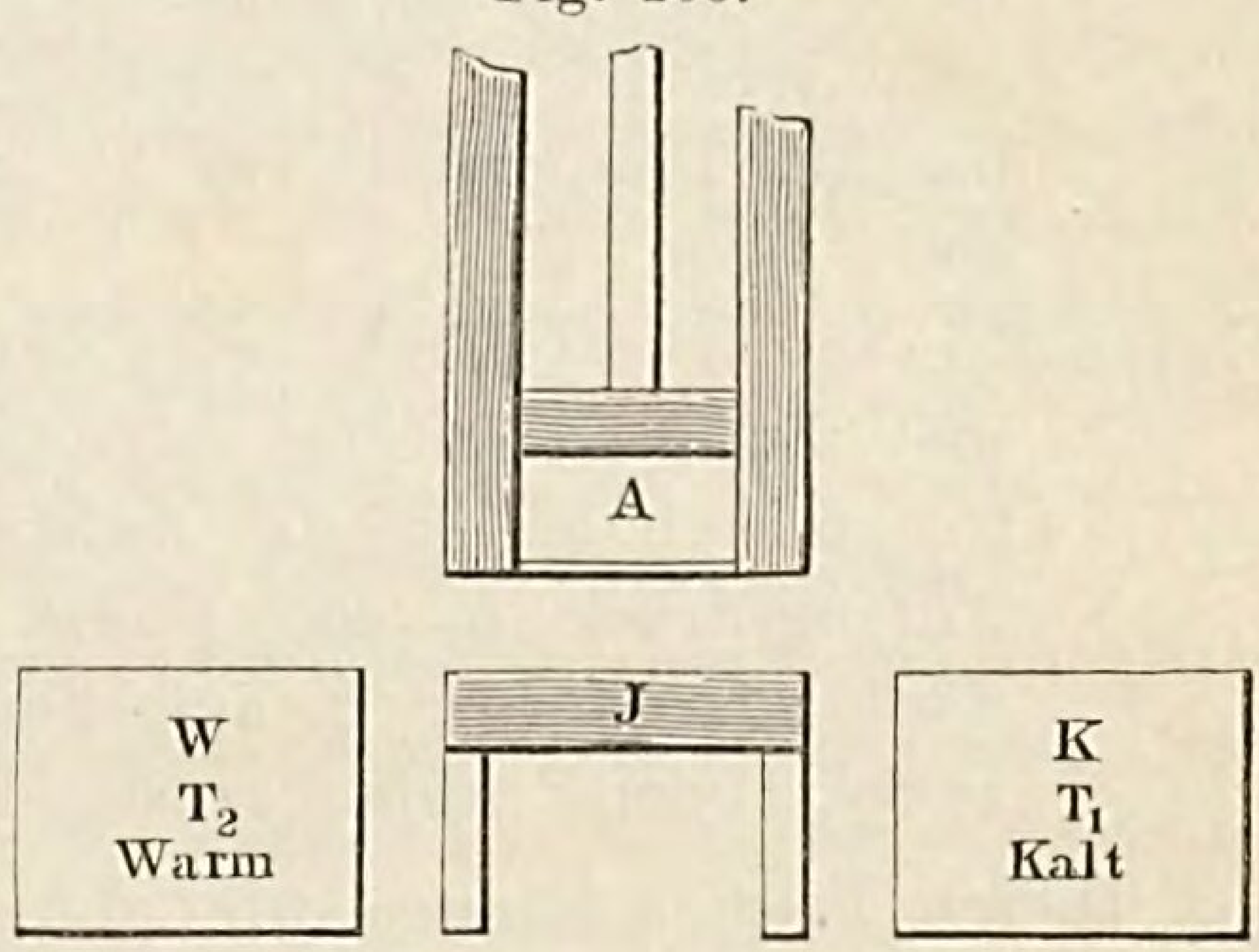
Das eben Gesagte gilt nun allgemein. Allerdings haben wir in der Dampfmaschine einen Apparat, der fort und fort aus Wärme Arbeit erzeugt. Aber die Dampfmaschine verwandelt nur einen kleinen Theil der ihr zugeführten Wärme in Arbeit, der grössere Theil findet sich im Kühlwasser wieder und ist dann unfähig geworden, durch die Maschine in Arbeit verwandelt zu werden, weil sie nicht mehr von höherer Temperatur zu niedrigerer übergehen kann. Wenn die Dampfmaschine nur überhaupt Wärme brauchte und nicht die Bedingung dabei wäre, dass diese eine höhere Temperatur haben muss, so brauchten die Dampfschiffe keine Kohlen mitzuführen. Das Wasser der Flüsse und Meere enthält ja ungeheure Wärmemengen, die gratis zur Verfügung stehen. Warum beutet man diese nicht aus? Mit demselben Rechte könnte man fragen: Warum baut der Müller, wenn er zu wenig Wasser hat, seine Mühle nicht ans Ufer des Meeres, wo es Wasser in Fülle giebt. Die Antwort wird lauten: Was nützt ihm das Wasser, wenn es nicht aus höherem Niveau zu tieferem sinken kann. Analog können wir sagen, was nützt uns die Wärme, wenn die Wärmehöhe, d. i. die höhere Temperatur, fehlt, von der sie zu niedrigerer übergehen kann. Der Wärmeinhalt des Meeres könnte den Dampfschiffen nur dann nützlich sein, wenn es möglich wäre, diese Wärme aus einer grösseren Wassermenge auf eine kleinere zu concentriren.

Nun geht aber die Wärme zwar ganz von selbst von heissen Körpern auf kältere über und breitet sich aus, bis das Temperaturniveau überall dasselbe geworden ist, dagegen geht die Concentration der Wärme, die Anhäufung zu höherer Temperatur nicht von selbst vor sich, sondern nur wiederum auf Kosten einer Arbeit.

Die angeführte Analogie könnte zu einer irrthümlichen Auffassung führen, welche schon einmal in der Geschichte der Dampfmaschinentheorie Platz gegriffen hat, wie wir später hören werden. Diese Analogie hört bei einem bestimmten Punkte auf. Das Wasser, welches, von höherem Niveau niedersinkend, die Arbeit in der Mühle leistet, bleibt Wasser in unveränderter Menge. Die Wärme, welche, von höherer Temperatur niedersinkend, die Dampfmaschine treibt, kommt nur zum Theil im Kühlwasser wieder zum Vorschein, ein Theil ist in Arbeit verwandelt worden. Damit aber dieser Theil in Arbeit verwandelt werden kann, muss der andere Theil von seiner höheren Temperatur herabsinken. Es war Carnot, der zuerst richtig erkannt hat, dass die Arbeitsfähigkeit der Wärme von dem Temperaturgefälle, das zur Verfügung steht, abhängt, und er ist dadurch zum Entdecker eines überaus wichtigen Gesetzes (des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie) geworden; aber er hat dabei übersehen, dass die Arbeit auf Kosten eines äquivalenten Theiles der Wärme entsteht, weil ihm der erste Hauptsatz der Wärmetheorie noch nicht bekannt war. Ebenso, wie die Wärme sich von selbst ausbreitet, aber nur unter Aufwand von Arbeit wieder concentrirt werden kann, haben die Gase die Eigenschaft, sich von selbst in einem dargebotenen Raume auszubreiten, aber nur unter Arbeitsaufwand wieder auf ein kleineres Volum zurückzukehren. Diese Processe sind nur dann theoretisch umkehrbar (reversibel), wenn bei der Bewegung der Wärme die Temperaturdifferenz, bei der Ausdehnung des Gases die Druckdifferenz unendlich klein ist. Sowie aber die Temperaturdifferenz der Körper, zwischen denen die Wärme übergeht, nicht mehr unendlich klein ist, oder das Gas einen um eine endliche Grösse höheren Druck ausübt, als der Gegendruck ist, sind diese Processe irreversibel. In der Wirklichkeit sind sie es demnach immer; der Fall der Reversibilität bildet nur einen idealen Grenzfall, den wir theoretisch aufstellen, aber nie ganz verwirklichen können. Solche nicht umkehrbare Vorgänge giebt es noch viele. Das Gefrieren unterkühlten Wassers, die Condensation übersättigten Dampfes, die Mehrzahl der chemischen Processe gehören dazu; überhaupt jeder Uebergang aus einem labilen in einen stabilen Zustand. So oft ein Stein gefallen ist, ist etwas geschehen, was nie mehr vollständig rückgängig gemacht werden kann. Denn die mechanische Energie ist in Wärme verwandelt, und um den Stein wieder zu heben, müssen andere Veränderungen stattfinden, deren Folgen für alle Zukunft nicht mehr zu verwischen sind.

Kreisprocess an vollkommenen Gasen. Man nennt jede 123
Reihe von Zustandsänderungen eines Körpers, welche denselben am Schlusse genau in den Anfangszustand zurückbringen, einen Kreisprocess. Unter diesen Kreisprocessen unterscheidet man zwei Arten, umkehrbare und nicht umkehrbare. Ein Beispiel eines nicht umkehrbaren Kreisprocesses haben wir im §. 120 kennen gelernt. Es wurde daselbst Luft comprimirt, die erzeugte Wärme abgegeben und dann dehnte sich die Luft ohne Arbeitsleistung, weil ohne Gegendruck, wieder auf das ursprüngliche Volum aus. Da es nun nicht möglich ist, Luft ohne äusseren Druck zusammenzupressen, so können wir die Reihenfolge dieser Veränderungen nicht umkehren. Soll ein derartiger Kreisprocess umkehrbar sein, so dürfen Druck und Gegendruck nur unendlich wenig von einander verschieden sein. Einen solchen umkehrbaren Process wollen wir nun kennen lernen und bedienen uns zum leichteren Verständniss des beistehenden Schemas, Fig. 263, aus Maxwell's Theorie der Wärme.

Fig. 263.



Es stelle A einen Cylinder mit beweglichem Kolben vor. Sowohl die Kolbensubstanz wie die Seitenwände seien für die Wärme undurchdringlich, was wir durch die Schraffirung, welche absolut schlechte Wärmeleiter vorstellen möge, andeuten wollen. Der Boden des Cylinders dagegen sei vollkommen leitend und so dünn, dass er selbst keine in Betracht kommende Wärmemenge aufzunehmen vermag. Der Cylinder enthalte ein vollkommenes Gas, als welches wir die Luft gelten lassen wollen. Unterhalb befinden sich drei Körper, von denen der eine W stets auf einer hohen Temperatur T_2, der andere K auf einer niedrigen Temperatur T_1 erhalten werde. Diese beiden Körper seien ferner vollkommene Wärmeleiter und von so grossem Wasserwerthe, dass alle vorkommenden Wärmezu- und -abfuhren ihre Temperaturen nicht merklich zu verändern vermögen. Zwischen beiden stehe der Körper J, welcher ein vollkommener Isolator für Wärme sein soll, so dass, wenn A auf J gestellt wird, das in A eingesperrte Gas vollkommen vor Wärmezu- oder -abfuhr gesichert ist.

Nun denken wir uns einen Kreisprocess in vier Phasen folgendermaassen durchgeführt:

Erste Phase. Der Anfangszustand der Luft sei gegeben durch Volum $= v_1$, Druck $= p_1$, Temperatur $= T_1$. Der Cylinder werde auf J gesetzt und dann die Luft adiabatisch comprimirt,

bis sie das Volum v_2 und den Druck p_2 angenommen hat. Dabei steige ihre Temperatur auf T_2. Sie hat also jetzt den Zustand: v_2, p_2, T_2.

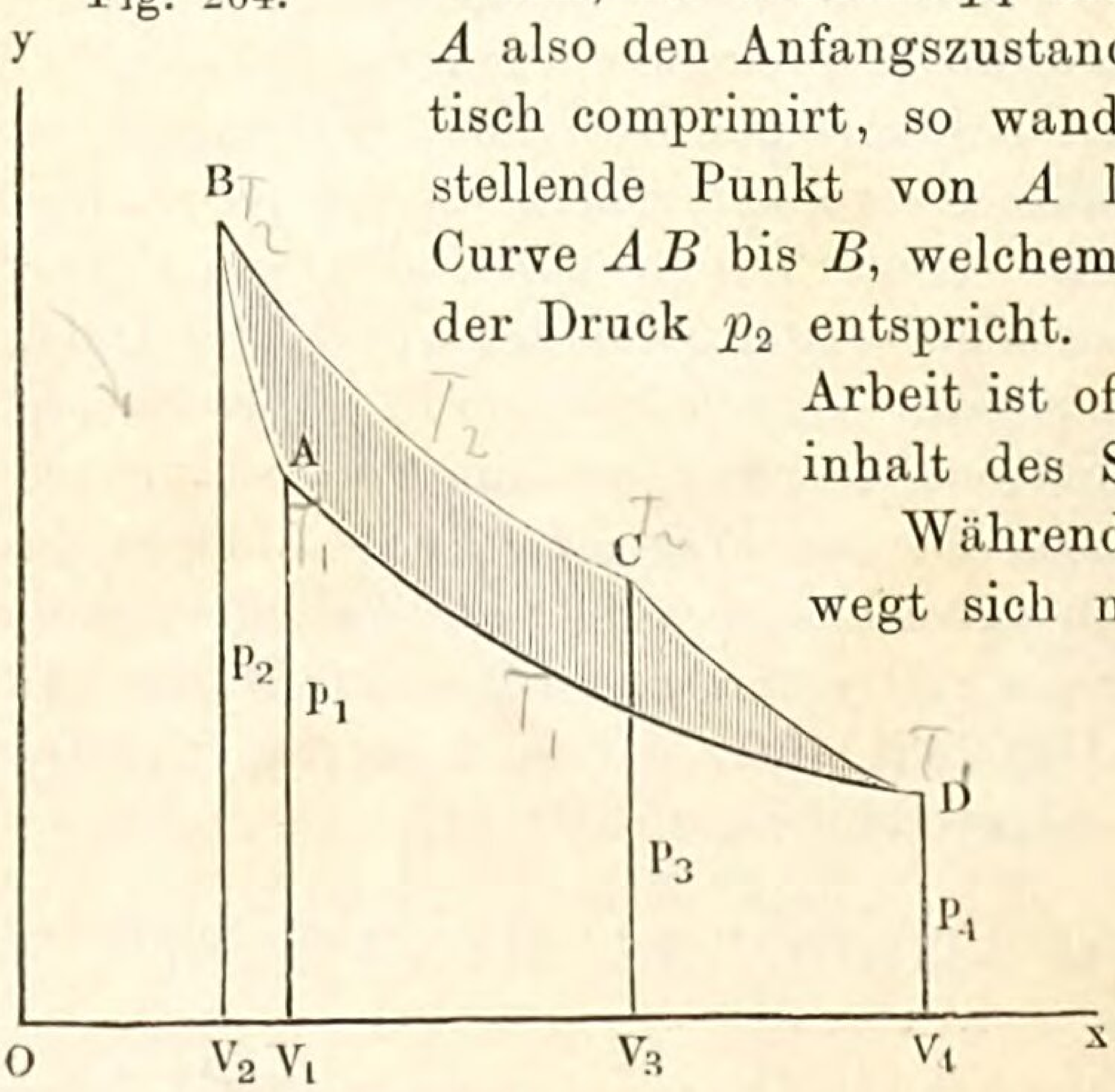
Zweite Phase. Wir setzen den Cylinder auf den warmen Körper W und entlasten allmälig den Kolben, so dass die Luft sich ausdehnen kann. Diese Ausdehnung würde die Luft abkühlen, wenn nicht sofort so viel Wärme aus W nach A eindringen würde, als nöthig ist, um die Temperatur T_2 auf constanter Höhe zu erhalten, so dass also die Ausdehnung isothermisch erfolgt. Wir bekommen so einen Zustand, der ausgedrückt ist durch: v_3, p_3, T_2.

Dritte Phase. Der Cylinder wird wieder auf J gestellt und dann der Kolben noch weiter entlastet, so dass sich die Luft adiabatisch ausdehnen muss. Dabei wird natürlich ihre Temperatur erniedrigt. Wir setzen diese Ausdehnung so lange fort, bis die Temperatur auf T_1 gesunken ist. Endzustand ist also: v_4, p_4, T_1.

Vierte Phase. Der Cylinder wird auf den kalten Körper K gesetzt, und nun die Luft bei constanter Temperatur T_1, also isothermisch bis auf das Anfangsvolum v_1, also auch auf den Anfangsdruck p_1 comprimirt. Die frei gewordene Wärme wird vom Körper K aufgenommen. Wir haben also Endzustand gleich Anfangszustand: v_1, p_1, T_1.

Diesen Process können wir auf einem Coordinatensystem, wie Fig. 264 zeigt, darstellen. Die Abscisse $o v_1 = v_1$ stelle das Anfangsvolum, die Ordinate p_1 den Anfangsdruck, der Punkt A also den Anfangszustand vor. Wird nun adiabatisch comprimirt, so wandert der den Zustand darstellende Punkt von A längs einer adiabatischen Curve AB bis B, welchem das Volum $o v_2 = v_2$ und der Druck p_2 entspricht. Die dabei verbrauchte Arbeit ist offenbar durch den Flächeninhalt des Stückes $v_2 B A v_1$ gegeben. Während der zweiten Phase bewegt sich nun der Zustand der Luft längs der isothermischen Curve BC, es wird eine Arbeit gleich der Fläche $v_2 B C v_3$ geleistet, d. h. von der Luft auf den Kolben übertragen und es geht gleichzeitig ein Wärmequantum Q_2 von dem warmen Körper W auf die Luft über.

Fig. 264.



Während der dritten Phase bewegt sich die Luft auf der adia-

batischen Curve CD, es wird neuerdings eine Arbeit gleich der Fläche $v_3 CD v_4$ geleistet.

Endlich während der vierten Phase bewegt sich die Luft längs der isothermischen Curve DA zum Ausgangspunkte zurück; dabei wird die Arbeit gleich der Fläche $v_1 AD v_4$ verbraucht und gleichzeitig geht ein Wärmequantum Q_1 von der Luft in den kalten Körper K über.

Die Summe der während des ganzen Kreisprocesses geleisteten Arbeiten ist also

$$= v_2 BC v_3 + v_3 CD v_4 = v_2 BCD v_4,$$

die Summe der im Ganzen verbrauchten Arbeiten ist also

$$= v_2 BA v_1 + v_1 AD v_4 = v_2 BAD v_4,$$

der Ueberschuss der geleisteten Arbeit beträgt daher die Fläche $ABCD$, welche durch Schattirung hervorgehoben ist.

Man pflegt geleistete Arbeit positiv, verbrauchte negativ zu rechnen. Es ist also das Resultat dieses Kreisprocesses ein Ueberschuss positiver Arbeit L, vorgestellt durch die Grösse der Fläche $ABCD$, welche von zwei adiabatischen und zwei isothermischen Curven begrenzt ist. Ausserdem ist einmal ein Wärmequantum Q_2 bei der höheren Temperatur T_2 der Luft zugeführt und einmal ein Wärmequantum Q_1 bei der niederen Temperatur T_1 der Luft entzogen worden.

$Q_2 - Q_1$ ist somit das verschwundene Wärmequantum, welches, da sonst keinerlei Aenderung oder Wirkung in der Luftmasse zurückgeblieben ist, nur dazu verbraucht worden sein kann, um die erwähnte positive Arbeit L hervorzubringen. Die gewonnene Arbeit L ist daher mit der Wärmemenge $Q_2 - Q_1$ äquivalent.

Es gilt also die Gleichung:

$$AL = Q_2 - Q_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

$$L = \frac{Q_2 - Q_1}{A},$$

wo A wiederum $= \frac{1}{J} = \frac{1}{424}$ ist.

Bezüglich des Zusammenhanges zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 und den Wärmemengen Q_1 und Q_2 lässt sich noch folgende wichtige Beziehung ableiten:

Nach §. 119 2) gelten die Gleichungen:

$$\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_2}{T_1}, \qquad \left(\frac{p_3}{p_4}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{T_2}{T_1},$$

folglich:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{p_3}{p_4},$$

also auch

$$\frac{p_3}{p_2} = \frac{p_4}{p_1}.$$

Nach §. 113 ist die Wärmemenge Q_1, welche frei wird, wenn man ein Gas bei constanter Temperatur T_1 aus der Spannung p_4 in die Spannung p_1 bringt, gegeben durch:

$$Q_1 = 2{,}3026\, A R T_1 \log \frac{p_4}{p_1}.$$

Ebenso ist die Wärmemenge Q_2, welche der Ueberführung bei constanter Temperatur T_2 aus der Spannung p_3 in die Spannung p_2 entspricht, ausgedrückt durch

$$Q_2 = 2{,}3026\, A R T_2 \log \frac{p_3}{p_2},$$

da nun

$$\frac{p_4}{p_1} = \frac{p_3}{p_2},$$

so folgt:

$$Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2.$$

Es ist dann ferner

$$Q_2 - Q_1 : Q_1 = T_2 - T_1 : T_1, \quad \text{also} \quad Q_2 - Q_1 = \frac{Q_1}{T_1}(T_2 - T_1)$$

$$Q_2 - Q_1 : Q_2 = T_2 - T_1 : T_2, \quad \text{also} \quad Q_2 - Q_1 = \frac{Q_2}{T_2}(T_2 - T_1),$$

setzt man diese Werthe in die Gleichung 1), so erhalten wir für die Arbeit

$$\left.\begin{aligned} L &= \frac{Q_1}{A T_1}(T_2 - T_1) \\ L &= \frac{Q_2}{A T_2}(T_2 - T_1) \end{aligned}\right\} \quad \cdots\cdots\cdots \quad 2)$$

Diese wichtigen Gleichungen sagen also, dass bei dem besprochenen Kreisprocesse die gewonnene Arbeit erstens proportional der Differenz der Temperaturen ist, bei welchen die Zuleitung und Ableitung der Wärme erfolgte, zweitens, dass sie proportional ist dem Verhältnisse zwischen der zu- oder abgeführten Wärme und derjenigen absoluten Temperatur, bei welcher die Zu- oder Abführung erfolgte.

Soll also unter der Bedingung, dass der vermittelnde Körper keine bleibende Veränderung erfährt, ein Wärmequantum in Arbeit verwandelt werden, so muss ein anderes Wärmequantum aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergehen.

124 **Umkehrung des Kreisprocesses, Carnot's Lehrsatz; II. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.** Der im vorigen Paragraphen betrachtete Kreisprocess ist insbesondere dadurch charakterisirt, dass sowohl der Druck oberhalb und unterhalb des Kolbens, als auch die Temperatur oberhalb und unterhalb des Bodens

von A stets einander gleich oder, genauer ausgedrückt, zwar nicht vollständig gleich, aber nur um ein beliebig Kleines von einander verschieden sind.

So wenig es in der Praxis möglich ist, eine gewöhnliche Maschine ohne alle Reibung herzustellen, weshalb immer ein Ueberschuss von Arbeit erforderlich ist, um sie in Bewegung zu erhalten, so wenig wäre es möglich, eine calorische Maschine wirklich herzustellen, welche genau nach dem Schema des betrachteten Kreisprocesses arbeiten würde. Diese technische Unvollkommenheit braucht uns aber nicht zu hindern, die theoretischen Folgerungen zu ziehen, die sich aus der Annahme einer solchen calorischen Maschine ergeben.

Die erste Folgerung ist nun die, dass sich der Gang einer solchen Maschine umkehren lassen muss. Wir beginnen damit, den Cylinder A, Fig. 263, welcher Luft von T_1 Grad, vom Volum v_1 und dem Drucke p_1 enthält, auf den kalten Körper K zu setzen. Hierauf ziehen wir den Kolben empor. Die Luft würde sich dabei, weil Arbeit leistend, unter T_1 abkühlen, wenn nicht fortwährend aus K Wärme einströmte, welche die Temperatur T_1 constant erhält; das Volum wird nun v_4, der Druck p_4. Jetzt setzen wir den Cylinder auf den Wärmeisolator J und drücken die Luft adiabatisch zusammen, bis sie das Volum v_3, den Druck p_3 und die Temperatur T_2 zeigt. Hierauf kommt der Cylinder auf den warmen Körper W, die Compression wird fortgesetzt, aber die Temperatur kann nicht über T_2 steigen, weil alle Wärme von W abgegeben wird. Das Volum wird nun v_2, der Druck p_2. Endlich kommt der Cylinder wieder auf den Wärmeisolator zurück, worauf man die Luft sich adiabatisch ausdehnen lässt, bis die Temperatur auf T_1, der Druck auf p_1 gesunken, das Volum auf v_1 gestiegen sind. Der Anfangszustand ist nun wieder hergestellt.

Der Zustand des Gases hat auf dem Diagramm der Fig. 264 den Weg $ADCBA$ beschrieben. Verbraucht wurde die Arbeit gleich der Fläche v_2BCDv_4, geleistet die kleinere Arbeit gleich der Fläche v_2BADv_4. Es bleibt also ein Ueberschuss verbrauchter oder negativer Arbeit, das heisst, es musste von aussen Arbeit zugeführt werden, und zwar so viel, als der Fläche $ADCB$ entspricht. Dafür wurde ein Wärmequantum Q_1 aus dem kälteren Körper bei der Temperatur T_1 zugeführt und ein Wärmequantum Q_2 an den wärmeren Körper bei der Temperatur T_2 abgegeben. Das schliessliche Resultat ist also: Verlust einer Arbeitsmenge L, Gewinn einer Wärmemenge $Q_1 - Q_2$ und Ueberführung derselben vom kälteren Körper von der Temperatur T_1 auf den wärmeren Körper von der Temperatur T_2. Wir haben also diesmal statt 1), §. 123:

$$AL = Q_1 - Q_2$$

$$L = -\frac{Q_2 - Q_1}{A}.$$

Es ist also möglich, auf Kosten der Verwandlung eines gewissen Quantums Arbeit in Wärme, eine Quantität Wärme aus einem kälteren Körper in einen wärmeren überzuführen. Erfahrungsgemäss geht aber die Wärme von selbst, d. h. ohne solche compensirende Verwandlung, nicht aus einem kälteren Körper in einen wärmeren über, dagegen geht umgekehrt jedes beliebige Wärmequantum von selbst, d. h. ohne weitere Compensation von einem wärmeren zu einem kälteren Körper durch Leitung oder Strahlung über. Auf diese Erfahrung, sowie auf das früher Vorgetragene gestützt, kann man nun folgenden wichtigen Satz ableiten, welcher von seinem Entdecker der Carnot'sche Lehrsatz genannt wird:

Unter allen zwischen denselben Grenztemperaturen T_1 und T_2 verlaufenden Kreisprocessen, durch welche Wärme in Arbeit verwandelt wird, ist der umkehrbare Kreisprocess der vortheilhafteste, da bei diesem ein grösserer Bruchtheil der zugeführten Wärme in Arbeit verwandelt wird, als bei jedem anders verlaufenden Kreisprocesse.

Nennen wir wiederum die zugeführte Arbeit Q_2, die abgeführte Q_1, so ist $\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2}$ das Verhältniss der in Arbeit verwandelten Wärme zur zugeführten. Je grösser dieses Verhältniss, desto günstiger ist der Process für die Arbeitsgewinnung. Man nennt daher dieses Verhältniss auch den Verwandlungscoëfficienten oder die Leistungsfähigkeit der Maschine, welche nach diesem Processe Arbeit hervorbringt.

Sind nun bei einem nicht umkehrbaren, zwischen T_1 und T_2 verlaufenden Kreisprocesse die zu- und abgeführten Wärmemengen Q'_2 und Q'_1, so ist $\frac{Q'_2 - Q'_1}{Q'_2}$ der Verwandlungscoëfficient und es handelt sich nun darum, zu zeigen, dass immer:

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} > \frac{Q'_2 - Q'_1}{Q'_2}.$$

Betrachten wir zu diesem Zwecke nochmals den umkehrbaren Kreisprocess, wie er durch das Diagramm Fig. 264 dargestellt ist. Auf dem Wege von B nach C findet Ausdehnung unter Wärmezufuhr statt. Beim umkehrbaren Processe ist dabei der Druck der Luft auf den Kolben unendlich nahe gleich dem Gegendruck, beim nicht umkehrbaren Processe ist der Gegendruck kleiner oder gar gleich Null, mithin auch die Arbeit kleiner oder gleich Null, die zugeführte Wärme Q'_2 ist daher in diesem Falle kleiner als Q_2, weil eben nur so viel Wärme zugeführt wird, um am Ende bei der Ankunft in C die gleiche Temperatur T_2 zu haben, also den auf die (diesmal kleinere) Arbeitsleistung verwendeten Wärmeantheil zu ersetzen. Auf dem Wege von D nach A ist beim umkehrbaren Processe ebenfalls wieder der Druck auf den Kolben von aussen nur um ein unendlich Kleines höher als

der Gegendruck der Luft. Beim nicht umkehrbaren Processe dagegen ist der äussere Druck grösser, also auch die verbrauchte Arbeit grösser, mithin auch die erzeugte und an den kalten Körper abgegebene Wärme Q'_1 grösser als Q_1.

Es ist also:

$$Q_2 > Q'_2,$$
$$Q'_1 > Q_1,$$

also auch

$$Q_2 Q'_1 > Q'_2 Q_1,$$

folglich ist die Differenz:

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} - \frac{Q'_2 - Q'_1}{Q'_2}$$
$$= \frac{Q'_2 (Q_2 - Q_1) - Q_2 (Q'_2 - Q'_1)}{Q_2 \, Q'_2} = \frac{Q_2 Q'_1 - Q'_2 Q_1}{Q_2 \, Q'_2}$$

positiv, also

$$\frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} > \frac{Q'_2 - Q'_1}{Q'_2},$$

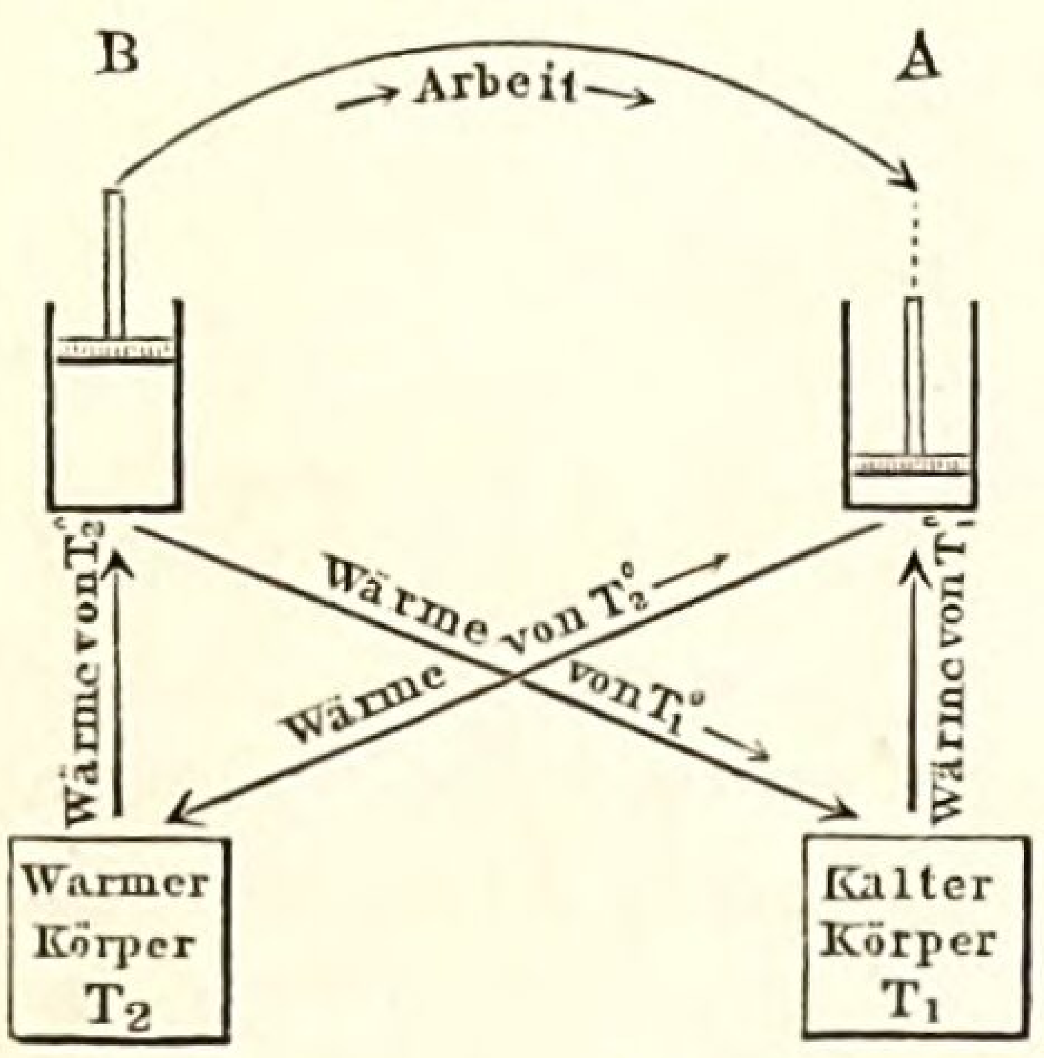
womit obiger Satz wenigstens in diesem Falle bewiesen ist. Da wir wegen Raummangel und aus sonstigen Gründen einen vollständigeren mathematischen Beweis hier nicht beibringen können, so wollen wir durch nachfolgende Betrachtungsweise den Nachweis führen, dass die Annahme, es könne überhaupt einen vortheilhafteren Kreisprocess geben als den umkehrbaren, mit bekannten Erfahrungssätzen in directen Widerspruch gerathen muss.

Stellen wir uns zwei Maschinen vor, von denen eine A nach einem umkehrbaren Processe, die andere B nach einem nicht umkehrbaren Processe Wärme in Arbeit zu verwandeln vermag. Wenn nun die Maschine A von einem bei $T_2{}^0$ aufgenommenen Wärmequantum Q_2 das Quantum Q_1 bei $T_1{}^0$ wieder abgiebt, so verwandelt sie das Quantum $Q_2 - Q_1$ in Arbeit. Soll nun angeblich die Maschine B besser wirken, so müsste sie von ebensoviel bei $T_2{}^0$ aufgenommener Wärme Q_2 weniger als Q_1, also $Q_1 - q$ Wärme bei $T_1{}^0$ abgeben und dem entsprechend mehr, nämlich $Q_2 - Q_1 + q$ Wärme in Arbeit verwandeln.

Kehren wir nun den Gang der umkehrbaren Maschine A wirklich um, so wird sie die Wärmemenge Q_1 bei $T_1{}^0$ schöpfen und eine Wärmemenge Q_2 bei $T_2{}^0$ abgeben, während wir zu gleicher Zeit eine der gewonnenen Wärmemenge $Q_2 - Q_1$ äquivalente Arbeitsmenge von aussen zuführen müssen, um die Maschine im Gange zu erhalten. Nun denken wir uns die beiden Maschinen in Verbindung gesetzt (siehe Fig. 265, a. f. S.). Mit einem Theile der von B gewonnenen Arbeit betreiben wir die Maschine A und mittelst der von dieser auf die höhere Temperatur T_2 übergeführten Wärme Q_2 betreiben wir die Maschine B. Diese Wärme Q_2 reicht hierzu gerade aus, dagegen bleibt von der Maschine B ein Arbeitsüberschuss und ausserdem wird

dem kalten Körper von der Temperatur T_1 mehr Wärme entzogen, als wieder zugeführt. Es würde also das schliessliche Resultat dieses sein, dass die Wärme des kalten Körpers ohne andere Compensation in Arbeit verwandelt wird, was mit aller Erfahrung im Widerspruch steht. Sollte dies noch zu wenig einleuchtend sein, so kann man sich noch vorstellen, dass wir die Maschine B nun in ihrem Maassstabe verkleinern, so dass sie nur $Q_2 - Q_1$ Wärme in Arbeit verwandelt und demzufolge auch weniger Wärme als Q_2 aufnimmt. Diese Arbeit würde dann gerade hinreichen, um die Maschine A im Gange zu erhalten. Es wäre dann das schliessliche Resultat, dass fortwährend Wärme vom kälteren Körper auf den wärmeren übergeführt würde, von welcher immer nur ein Theil auf den kälteren zurückkäme, so dass fortwährend ein Uebergang von Wärme aus dem kalten in den wärmeren Körper stattfindet, ein Vorgang, der nach unseren Erfahrungen nie und nirgends vorkommt.

Fig. 265.



Es ist nun einzusehen, dass diese Argumentation für jeden beliebigen Kreisprocess, respective jede beliebige Maschine B anwendbar ist, mag bei derselben der vermittelnde Körper Luft oder ein anderes vollkommenes oder nicht vollkommenes Gas, mag er Wasserdampf oder was immer für ein Körper sein; so lange nur die beiden Temperaturen T_2 und T_1 dieselben sind, giebt es keine Maschine und keinen Kreisprocess, welcher im Verhältniss zur zugeführten Wärme mehr Arbeit zu gewinnen gestattet, als der umkehrbare Kreisprocess, den wir am vollkommenen Gase studirt haben.

125 **Das Wärmegewicht.** G. Zeuner hat auf eine Analogie zwischen den calorischen und den mechanischen Vorgängen aufmerksam gemacht, welche im hohen Grade geeignet scheint, das Verständniss dieses etwas verwickelten Gegenstandes zu fördern.

Wir haben oben §. 123, 2) für die zu gewinnende Arbeit beim Kreisprocess die Ausdrücke erhalten:

$$L = \frac{Q_1}{A\,T_1}\,(T_2 - T_1)$$

$$L = \frac{Q_2}{A\,T_2}\,(T_2 - T_1).$$

Bezeichnen wir die Quotienten

$$\frac{Q_1}{A\,T_1} = \frac{Q_2}{A\,T_2}$$

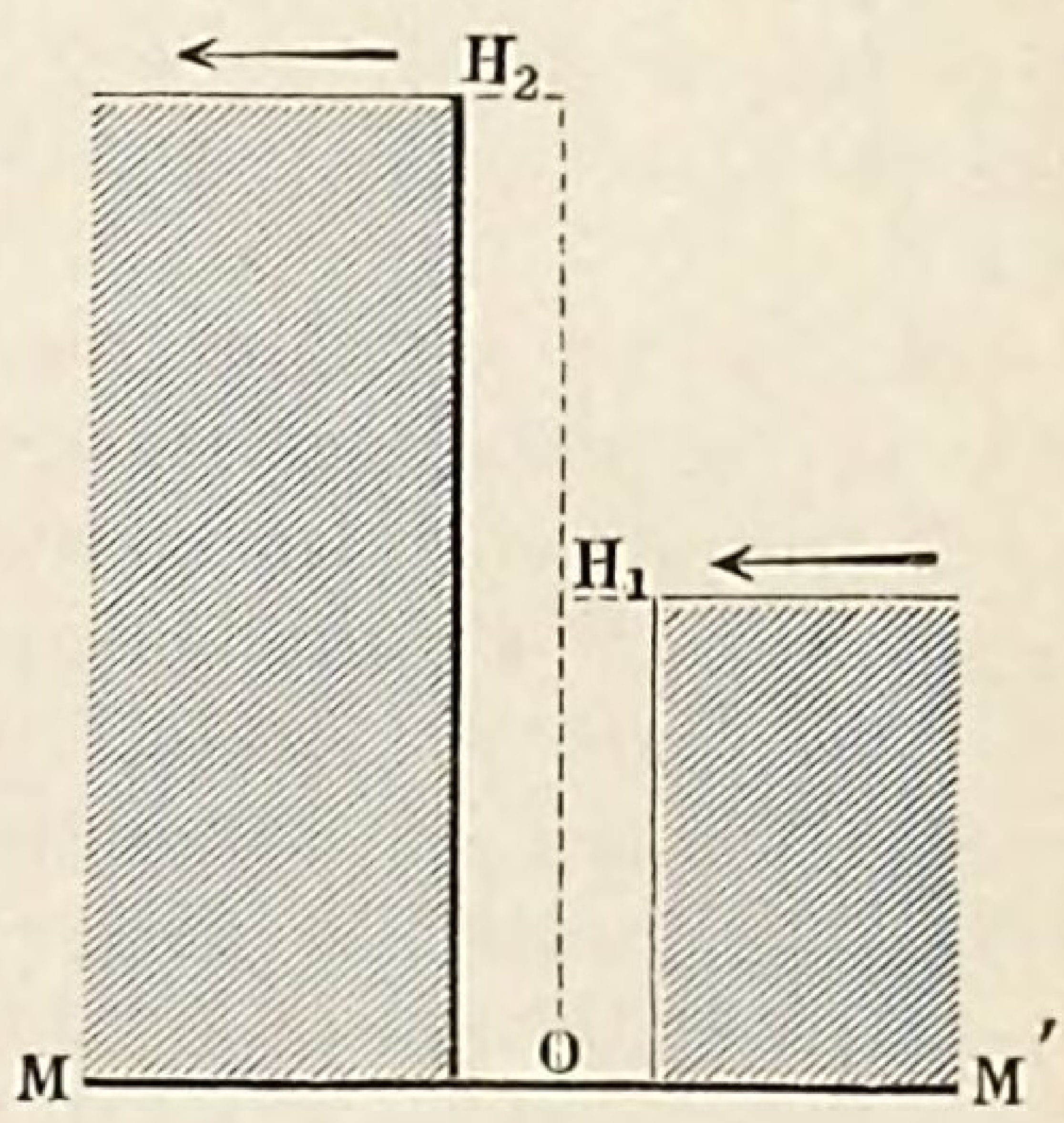
mit S, so wird:

$$L = S\,(T_2 - T_1).$$

Jetzt betrachten wir folgenden rein mechanischen Vorgang:

Es seien uns, Fig. 266, über einer Grundebene MM', deren Höhe wir gleich Null setzen, d. h. zum Ausgangspunkte einer Höhenscala wählen, zwei Horizontalebenen in den verschiedenen Höhen H_1 und H_2 gegeben. Wollen wir nun ein Gewicht P von der Höhe 0 auf die Höhe H_1 heben, so brauchen wir dazu die Arbeit PH_1, wollen wir es auf die Höhe H_2 heben, so brauchen wir die grössere Arbeit PH_2. Wird uns das Gewicht P in der Höhe H_1 herbeigeschafft und wir heben es dann auf die Höhe H_2, um es dort abzuliefern, so ist die aufzuwendende Arbeit $L = P(H_2 - H_1)$. Wird uns umgekehrt das Gewicht P in der Höhe H_2 zur Verfügung gestellt und wir haben das Gefälle von H_2 bis H_1 zur Verfügung, so können wir durch Sinkenlassen des Gewichtes P die Arbeit $P(H_2 - H_1)$ wiedergewinnen.

Fig. 266.



Hätten wir das ganze Gefälle bis zur Höhe 0 hinunter zur Verfügung, so könnten wir die ganze in P aufgespeicherte Arbeit PH_2 gewinnen; es kommt also bezüglich der gewinnbaren Arbeit nicht allein auf die Grösse des Gewichtes, sondern auf die Höhendifferenz der Niveaus an, in welchen uns das Gewicht übergeben und wieder abgenommen wird.

Ganz analog ist es nun bei der Wärme. An die Stelle der Höhen H_1 und H_2 treten die Temperaturhöhen T_1 und T_2, an die Stelle des Gewichtes P die Grösse $\frac{Q_2}{A\,T_2}$, die wir deshalb nach Zeuner das Wärmegewicht nennen. Könnten wir bis zum absoluten Nullpunkte abkühlen, also $T_1 = 0$ machen, so wäre

$$L = \frac{Q_2}{A\,T_2}(T_2 - 0) = \frac{Q_2}{A},$$

d. h. es könnte dann die ganze zugeführte Wärme Q_2 in Arbeit verwandelt werden. Sind wir aber mit der Abkühlung auf die Temperatur T_1 beschränkt, so ist nur die Arbeit

$$L = \frac{Q_2}{A\,T_2}(T_2 - T_1)$$

gewinnbar, also nur die Wärme

$$AL = \frac{Q_2}{T_2}(T_2 - T_1)$$

in Arbeit umsetzbar, und es bleibt von der ganzen zugeführten Wärme Q_2 ein Rest von der Grösse $\frac{Q_2}{T_2} T_1$, der zwar nicht vernichtet oder absolut verloren, aber doch für unseren Zweck der Arbeitgewinnung nicht mehr verwendbar ist.

Sowie das Gewicht P von selbst aus der Höhe H_2 in die Höhe H_1 herabfällt, so geht auch die Wärme (fällt das Wärmegewicht) von der Temperaturhöhe T_2 von selbst auf die niedrigere Temperaturhöhe herab.

Sowie wir aber nur unter Arbeitsaufwand das Gewicht P in die Höhe H_2 zurückbringen, so können wir auch nur unter Arbeitsaufwand die Wärme (das Wärmegewicht) aus einem Körper von der tieferen Temperatur T_1 auf die höhere Temperatur T_2 bringen.

Die Analogie lässt sich noch folgendermaassen weiter ausführen. Denken wir uns einen Wassercanal in der Höhe von 1000 m über dem Meeresspiegel, welcher pro Secunde 75 kg Wasser herbeischafft. Könnten wir das Gefälle bis zum Meeresspiegel ausnutzen, so hätten wir pro Secunde 75000 mkg Arbeit zu gewinnen. Aber das abfliessende Wasser hat z. B. 999 m Meereshöhe und deshalb ist nur 75 (1000 — 999) = 75 kgm Arbeit zu gewinnen.

Den gleichen Fehler, den wir begehen würden, indem wir die Arbeitsleistungsfähigkeit dieses Wassercanals, unter Annahme eines Gefälles bis zum Meeresspiegel auf 75 000 mkg berechnen, würden wir begehen, wenn wir die Arbeitsleistungsfähigkeit eines Wärmequantums unter Annahme eines Temperaturgefälles bis zum absoluten Nullpunkte berechnen, während in Wirklichkeit nur ein Gefälle von T_2 auf T_1 zur Verfügung steht. Eine Heissluftmaschine, bei der wir z. B. die Wärme bei 327,6° C. zuführen und bei 27,4° C. abführen, hätte demnach ein Gefälle von 300°, die absoluten Temperaturen T_2 und T_1 wären 600 und 300, das im günstigsten Falle der Theorie nach in Arbeit zu verwandelnde Wärmequantum betrüge demnach nur $\frac{300}{600} = \frac{1}{2}$ der zugeführten Wärme und auch dieses nur dann, wenn die Maschine in umkehrbarer Weise und ganz ohne Reibungs- und Wärmeverlust arbeiten könnte.

Mit Hülfe des nun hinlänglich erklärten Begriffes „Wärmegewicht“ können wir nun die in §. 123, 2) angeführten Gleichungen kürzer, als es dort geschehen, in Worte fassen:

Die bei einem umkehrbaren Kreisprocesse gewonnene Arbeit ist einerseits dem zu- oder abgeleiteten Wärmegewichte, andererseits dem Temperaturgefälle proportional.

Endlich wollen wir noch eine historische Bemerkung anschliessen. Der Satz, dass die gewonnene Arbeit dem Temperaturgefälle proportional sei, wurde von Carnot lange vor dem Satze der Aequivalenz

zwischen Arbeit und Wärme richtig ausgesprochen, aber Carnot fügte, wie bereits Seite 522 vorgreifend erwähnt wurde, die irrthümliche Annahme hinzu, dass die ganze zugeführte Wärme auch wiederum abgeleitet werde.

Er suchte also das Aequivalent oder die Compensation für die Arbeitsgewinnung allein in dem Temperaturabstiege. Dieser Irrthum, hervorgerufen durch die Anschauung, dass die Wärme ein Stoff sei und, sowie etwa das Wasser aus der Mühle, in unverminderter Quantität hervorgehe, ist später durch Hirn's Messungen an Dampfmaschinen und durch die theoretischen Untersuchungen von Clausius, Thomson und Anderen widerlegt worden. In seiner richtig gestellten Form wird der Carnot'sche Satz der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie genannt, während der Satz von der Aequivalenz der Arbeit und Wärme, wie oben mitgetheilt wurde, der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie genannt wird.

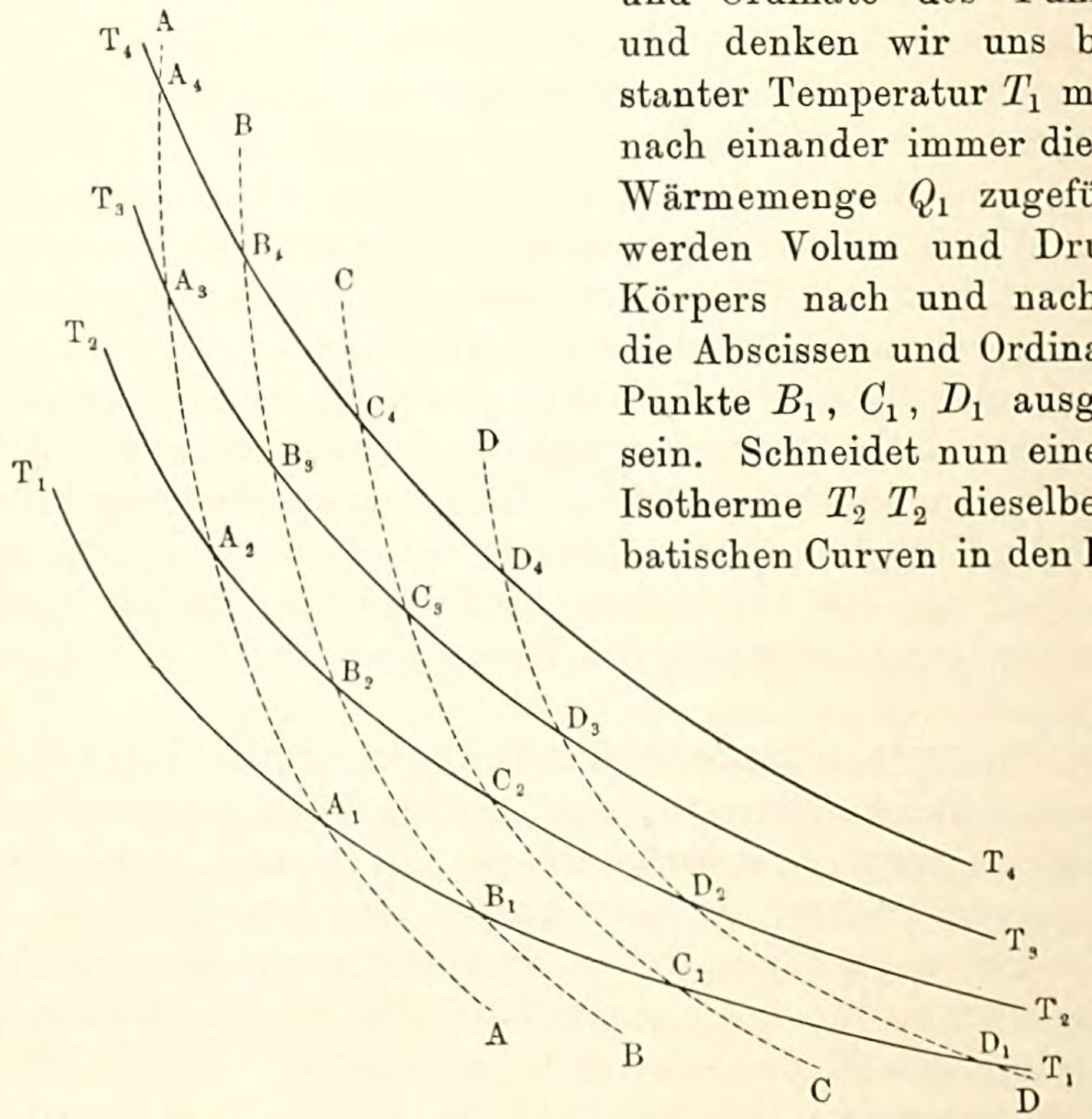
Durch die Hereinziehung anderer Energieformen haben beide Sätze in den Schriften hervorragender Physiker namhafte Erweiterungen und Verallgemeinerungen und demnach auch andere Fassungen und Bezeichnungen erhalten. So z. B. nennt Clausius den ersten Hauptsatz den Satz von der Aequivalenz der Kräfte, den zweiten Hauptsatz den Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen.

Thomson's absolute Temperaturscala. Auf Seite 138 haben wir darauf hingewiesen, dass das Gasthermometer zwar jedenfalls vergleichbare Temperaturmessungen gestatte, dass es aber erst bewiesen werden müsse, dass die Ausdehnung der Gase proportional derjenigen Grösse stattfinde, die wir Temperatur nennen wollen. Einen endgültigen Beweis für die sehr angenäherte Richtigkeit des Gasthermometers stellten wir in der späteren Wärmelehre in Aussicht. Wir sind durch das Vorausgegangene in die Lage versetzt, das Versprochene hier beizubringen. 126

Aus Carnot's Lehrsatz haben wir gefolgert, dass die Grösse der Arbeit L, welche beim umkehrbaren Kreisprocess aus der zugeführten Wärmemenge Q_2 gewonnen werden kann, nur von den Temperaturen T_1 und T_2 abhängt. Es muss deshalb umgekehrt möglich sein, die Definition der Temperaturen und die Aufstellung gleicher Temperaturintervalle auf die gewonnene Arbeit zu gründen. Diesen Gedanken hat Thomson (Lord Kelvin) durchgeführt, um eine allerdings rein theoretische Temperaturscala zu construiren, welche ganz unabhängig ist von der Wahl irgend eines Stoffes und daher, weil sie frei von einer willkürlichen Wahl eines solchen ist, theoretisch den Vorrang verdient. Durch den Nachweis, dass die auf die Ausdehnung oder Drucksteigerung der vollkommenen Gase gegründete Temperaturbestimmung mit jener übereinstimmt, erhält dann erst das Gas- resp. Luftthermometer seine theoretische Berechtigung.

In Fig. 267 sei ein System isothermischer Curven $T_1 T_1$, $T_2 T_2$, $T_3 T_3$ und ebenso ein System adiabatischer Curven AA, BB, CC . . . für irgend einen Körper gezogen (die Coordinatenaxen hat man sich in grösserer Entfernung zu denken). Die Abstände $A_1 B_1$, $B_1 C_1$, $C_1 D_1$ u. s. f. seien so bemessen, dass sie gleichen Wärmezunahmen Q_1 entsprechen. Ist also Volum und Druck dieses Körpers bei der Temperatur T_1 gegeben durch Abscisse und Ordinate des Punktes A_1 und denken wir uns bei constanter Temperatur T_1 mehrmals nach einander immer die gleiche Wärmemenge Q_1 zugeführt, so werden Volum und Druck des Körpers nach und nach durch die Abscissen und Ordinaten der Punkte B_1, C_1, D_1 ausgedrückt sein. Schneidet nun eine zweite Isotherme $T_2 T_2$ dieselben adiabatischen Curven in den Punkten A_2, B_2, C_2, D_2, so sind wiederum unter sich gleiche Wärmemengen Q_2 erforderlich, um den Körper aus dem Zustande A_2 in die Zustände B_2, C_2 . . . zu bringen. Macht daher der Körper einen Kreisprocess längs des Weges $A_1 A_2 B_2 B_1 A_1$ durch, so wird ihm einmal Q_2 zugeführt und dann Q_1 genommen, und die von ihm geleistete Arbeit ist durch den Flächeninhalt des Stückes $A_1 A_2 B_2 B_1$ ausgedrückt.

Fig. 267.



Ganz dieselben Wärmen werden zugeführt und entzogen, also auch die gleiche Arbeit wird gewonnen, wenn der Körper seinen Kreisprocess längs $B_1 B_2 C_2 C_1 B_1$ oder längs der Grenzen irgend eines der Vierecke zwischen den Isothermen $T_1 T_1$ und $T_2 T_2$ durchmacht. Es sind also die Flächeninhalte dieser Vierecke zwischen $T_1 T_1$ und $T_2 T_2$ einander gleich.

Nun denken wir uns noch eine Anzahl Isothermen $T_3 T_3$, $T_4 T_4$ etc. so gezogen, dass $Q_2 - Q_1 = Q_3 - Q_2 = Q_4 - Q_3$. Es müssen dann offenbar auch die zwischen diesen Isothermen liegenden Flächen-

stücke gleich gross sein, denn sie stellen ja gleich grosse Arbeiten vor. Thomson's Vorschlag geht nun dahin, jene Temperaturen $T_1, T_2, T_3 \ldots$ als gleich weit von einander abstehend zu betrachten, deren Isothermen der obigen Construction genügen. Es ist offenbar, dass die so bestimmten Temperaturen ganz unabhängig sind von der Natur des Körpers. Es können die Curven ihre Form beliebig verändern; wählt man aber die Abstände der Isothermen derartig, dass sie der obigen Construction genügen, so stimmen die diesen Isothermen entsprechenden Temperaturen bei verschiedenen Körpern stets überein. Wollen wir die Scala so einrichten, dass die Grösse ihrer Grade mit der Celsiusscala übereinstimmt, so würden wir so zu verfahren haben, dass wir die Isothermen für den Eispunkt und für den Siedepunkt des Wassers bei 760 mm construiren und dann zwischen diesen beiden 99 Isothermen in der Weise einschalten, dass sie wiederum der obigen Constructionsbedingung der gleichen Flächenräume genügen. Diese Construction könnten wir dann noch unten und oben fortsetzen.

Es ist nun leicht zu zeigen, dass die so erhaltene Scala übereinstimmt mit derjenigen, die man an einem Gasthermometer, welches ein vollkommenes Gas enthält, ablesen würde, indem man Gay-Lussac's und Mariotte's Gesetz zu Grunde legt. Unter Zugrundelegung dieses Temperaturmaasses haben wir ja in §. 123, die Proportion

$$Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2$$

abgeleitet, welche ebenso der Construction, Fig. 267, zu Grunde liegt. Wir definiren auch hier derselben Proportion gemäss diejenigen Temperaturen T_1, T_2, T_3, T_4 als gleich weit abstehend, welchen gleiche Zunahmen der Wärmemengen Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 entsprechen, und wir wählen für $T = 0$ jene Temperatur, wo keine Wärme Q mehr abzuführen ist, weil eben keine mehr da ist.

Die auf gleiche Druckzunahmen gegründete Scala des Luftthermometers, oder überhaupt des mit einem wirklich existirenden Gase gefüllten Gasthermometers, stimmt also mit Thomson's theoretischer Scala insoweit überein, als die Luft oder das gebrauchte Gas dem Gesetze von Mariotte u. Gay-Lussac folgt. Dies ist von 0° C. an nach aufwärts und bei mässigen Drucken nahe der Fall. In grosser Kälte und bei stärkeren Drucken weichen die Isothermen und die adiabatischen Curven beträchtlich von denen des vollkommenen Gases ab, weshalb das in gewöhnlicher Weise graduirte Gasthermometer dann nicht mehr genau mit Thomson's Scala stimmen kann; allein dies kann, wie wir bemerkt haben, die Thomson'sche Scala sowie den Beweis für die Existenz eines absoluten Nullpunktes nicht erschüttern. Zur möglichst genauen Berechnung des numerischen Werthes des absoluten Nullpunktes gegenüber dem Eispunkte sind verschiedene Wege eingeschlagen worden, welche aber noch nicht zu einem ganz übereinstimmenden Resultate geführt haben. Mit Rücksicht darauf, dass der

Spannungscoëfficient der Luft sich bei höherer Verdünnung dem Werthe 0,003642 nähert, hat Rankine den Werth 274,6 berechnet.

Rühlmann giebt in seinem Lehrbuche der mechanischen Wärmetheorie, S. 555, für den Zusammenhang zwischen den Temperaturen T nach der absoluten Scala und den aus dem Spannungsluftthermometer abgeleiteten Celsiustemperaturen t die Gleichung

$$T = 273{,}89 + 1{,}00026\,t - 0{,}0000026\,t^2.$$

Nach dieser Gleichung ist die grösste Abweichung zwischen 0 und 100^0 in der Nähe von 50^0 gleich $0{,}0065^0$ C., um welche das Luftthermometer höher steht, eine Differenz, die wohl fast immer vernachlässigt werden kann.

127 **Begriff der Entropie.** Ungleich schwieriger zu verstehen als der Begriff der Energie ist eine andere wichtige Grösse, welche bei den eingehenderen Untersuchungen der mechanischen Wärmetheorie eine hervorragende Rolle spielt. Diese Grösse führt nach Clausius den Namen Entropie. Die engen Grenzen unseres Buches gestatten uns nur, so viel über dieselbe hier mitzutheilen, als zum Verständniss ihres Begriffes und ihrer nächsten Beziehungen zu anderen bekannten Grössen erforderlich ist.

Die Entropie eines Körpers ist ebenso, wie Volum, Druck, Temperatur, eine ganz bestimmte, von dem eben vorhandenen Zustande des Körpers abhängige physikalische Eigenschaft, welche durch eine Zahl angebbar ist. Zunächst gilt für die Entropie bezüglich des Nullpunktes dasselbe, wie für die Energie; hätte ein Körper die absolute Temperatur Null, so wäre sowohl seine Energie als auch seine Entropie gleich Null. Da wir diesen Zustand nicht herstellen können, so können wir auch nicht den absoluten Werth der Entropie bestimmen; wir können jedoch von jenem Werthe desselben anfangen zu rechnen, der einem bestimmten willkürlich gewählten Normalzustande zukommt. Der Mehrgehalt an Entropie bei irgend einem anderen Zustande lässt sich dann folgendermaassen auffinden. Man denke sich den Körper zunächst gegen alle Wärmeverluste und Aufnahmen isolirt, und lasse ihn dann sich ausdehnen oder zusammenziehen, bis er die Temperatur des Normalzustandes T erreicht hat. Jetzt hebe man die Wärmeisolirung auf, erhalte ihn auf der Temperatur T constant und bringe ihn nun noch auf den Normaldruck. Giebt der Körper hierbei die Wärmemenge Q ab, so ist seine Entropie im früheren Zustande um $\frac{Q}{T}$ grösser als im Normalzustande. Nennen wir also die Entropie im Normalzustande φ_1, diejenige im früheren Zustande φ_2, so ist:

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{Q}{T}.$$

Wir könnten also mit Worten den Mehrgehalt eines Körpers an Entropie über dem des Normalzustandes bezeichnen: als das Verhältniss zwischen derjenigen Wärmemenge, die ihm bei der Normaltemperatur entzogen werden muss, um ihn in den Normalzustand zu bringen, zu der Normaltemperatur selbst.

Tritt demnach bei irgend einer Temperatur T die Wärme Q in einen Körper ein und wird dadurch die Entropie φ_1 auf φ_2 gesteigert, so ist

$$Q = T\,(\varphi_2 - \varphi_1),$$

dabei denkt man sich in der Regel die Masseneinheit (1 kg) der Substanz zu Grunde gelegt. Es versteht sich, dass bei grösserer Masse die Entropie der Masse proportional zunimmt. Die Entropie eines Systemes von Körpern ist gleich der Summe der Entropien der einzelnen Körper.

Während die Energie weder vermehrt noch vernichtet werden kann, ist die Entropie veränderlich. Dies lässt sich am einfachsten in folgender Weise zeigen. Denken wir uns zwei Körper von den Temperaturen T_1 und T_2. Ihre Wasserwerthe seien so gross, dass man ihnen die Wärmemenge Q nehmen oder zuführen kann, ohne die Temperaturen merklich zu verändern.

Geht nun die Wärme Q bei der Temperatur T_2 von dem ersten Körper fort und auf den zweiten Körper bei der Temperatur T_1 über, so ist die Wärmemenge, also auch der Energievorrath, nachher ebenso gross wie vorher. Nicht so verhält es sich mit dem Vorrath von Entropie. Die Entziehung der Wärme Q bei der Temperatur T_2 heisst Entziehung der Entropie $\frac{Q}{T_2}\cdot$ Ebenso ist Zufuhr von Wärme Q bei der Temperatur T_1 gleichbedeutend mit Vermehrung der Entropie um den Betrag $\frac{Q}{T_1}$, mithin ist die Entropie nach der Ueberführung um die Grösse

$$\frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} = Q\,\frac{T_2 - T_1}{T_2\,T_1}$$

gewachsen. Da die Wärme von selbst, d. h. ohne Compensation, immer nur vom wärmeren Körper zum kälteren übergeht und nicht umgekehrt, so ist also $T_2 - T_1$ immer positiv. Die Entropie kann also bei diesem Processe wohl wachsen, aber nie abnehmen.

Clausius hat gezeigt, dass dieser Satz einer Verallgemeinerung fähig ist, dass es überhaupt keinen Process giebt, der zur Verminderung der Entropie führt, dass sie im günstigsten Falle, nämlich beim umkehrbaren Kreisprocesse, gleich gross bleibe. Er spricht diesen Satz mit den Worten aus:

„Die Entropie des Weltalls strebt einem Maximum zu.“

Es ist dies eine der Formen, in welche der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie gekleidet werden kann.

Der Begriff der Entropie mag durch die nachfolgenden von Maxwell hervorgehobenen Analogien an Verständlichkeit gewinnen. Arbeit, Druck und Volum stehen zu einander in einem ähnlichen Verhältniss, wie Wärme, Temperatur und Entropie. Diese sechs Grössen lassen sich also folgendermaassen gruppiren:

$$L,\ p,\ v$$
$$Q,\ T,\ \varphi.$$

Nimmt das Volum eines Gases beim Drucke p vom Volum v auf v' zu, so ist

$$L = p\,(v' - v)$$

die vom Gase geleistete Arbeit.

Nimmt die Entropie bei der Temperatur T von φ auf φ' zu, so ist

$$Q = T\,(\varphi' - \varphi)$$

die vom Gase aufgenommene Wärme.

L und Q sind beides Formen der Energie. p und T sind beides Grössen der Art, dass ihre Gleichheit für zwei sich berührende Körper das Gleichgewicht bestimmt. Haben nämlich zwei Gasmassen, welche communiciren, ungleichen Druck, so entsteht Gasströmung; haben zwei sich berührende Körper ungleiche Temperatur, so entsteht Wärmeströmung. v und φ endlich haben das Gemeinsame, dass ohne ihre Aenderung keine Energie austreten oder eintreten kann, dass aber die Quantität der letzteren nicht durch die Aenderung von v oder φ allein, sondern durch das Product dieser Aenderungen mit p oder T gemessen wird.

Man könnte die Entropie eines Systemes auch definiren als denjenigen Theil seiner inneren Energie, welcher sich nicht in Arbeit umsetzen lässt. Dieser Theil kann nie kleiner, wohl aber grösser werden.

R. Clausius hat aus diesem Sachverhalte auch Schlüsse gezogen auf die Zukunft des Weltalls. Wenn es überhaupt gestattet ist, die Schlüsse, die wir aus den Gesetzen der unserer Beobachtung zugänglichen Natur abgeleitet haben, auf das Universum auszudehnen, worüber man ja getheilter Meinung sein kann, so würde sich ergeben, dass das Weltall in sich nicht die Bedingungen für eine ewige Lebensdauer besitzt.

Wenn der Process der Umwandlung der Vorräthe potentieller Energie in Wärme fortschreitet und die Tendenz der Ausgleichung der Temperaturdifferenzen dahin geführt hat, dass die gesammte Energie jene Form angenommen hat, welche keine Rückverwandlung mehr gestattet, so ist die nothwendige Folge davon der endliche Stillstand alles Geschehens.

Wir schliessen hiermit die theoretischen Erörterungen der letzteren Paragraphen mit dem Bemerken, dass dieselben wohl sehr lückenhaft sind, dass wir aber auf Grund der beschränkten mathematischen Hülfsmittel, die unserem Buche zur Verfügung stehen, nicht wohl weiter gehen können. Unsere Darstellung soll auch nur dazu dienen, einen ersten Einblick in dieses interessante Gebiet zu gewähren und das Interesse für eingehendere Studien zu erwecken, wozu wir die Originalarbeiten und die Lehrbücher von Clausius, Zeuner, Krebs, Rühlmann etc. empfehlen. Eine treffliche Zusammenstellung der mechanischen Wärmetheorie von Grätz enthält insbesondere das Handbuch von Winkelmann II, 2, S. 416 bis 519.

Wir wenden uns jetzt zu praktischen Anwendungen der Wärmelehre.

Die Heissluftmaschine und die Gasmotoren. Eine 128 Maschine, bei welcher durch die Ausdehnung erhitzter Luft Arbeit gewonnen wird, heisst eine Heissluftmaschine. Der Name calorische Maschine, welcher hierfür auch in Uebung ist, wird zweckmässiger zur allgemeinen Bezeichnung aller jener Maschinen gebraucht, welche Wärme in Arbeit umzusetzen bestimmt sind. Es gehören demnach zu den calorischen Maschinen auch noch die Gasmotoren und die Dampfmaschinen.

Als Erfinder der ersten Heissluftmaschine wird John Stirling in Glasgow bezeichnet, doch ist seine im Jahre 1827 construirte Maschine nicht weiter bekannt geworden. Dagegen gelang es Johannes Ericsson, einem schwedischen Ingenieur, nach manchen Misserfolgen seine Maschine, an deren Verbesserung er von 1853 bis 1860 arbeitete, insbesondere für den Betrieb des Kleingewerbes in Anwendung zu bringen. In neuerer Zeit wurden diese Maschinen in verschiedener Weise abgeändert und es lassen sich die sämmtlichen Constructionen in drei Gruppen bringen:

I. Offene Heissluftmaschine mit offener Feuerung (Ericsson 1860).

II. Offene Heissluftmaschine mit geschlossener Feuerung (Mazeline, Hock).

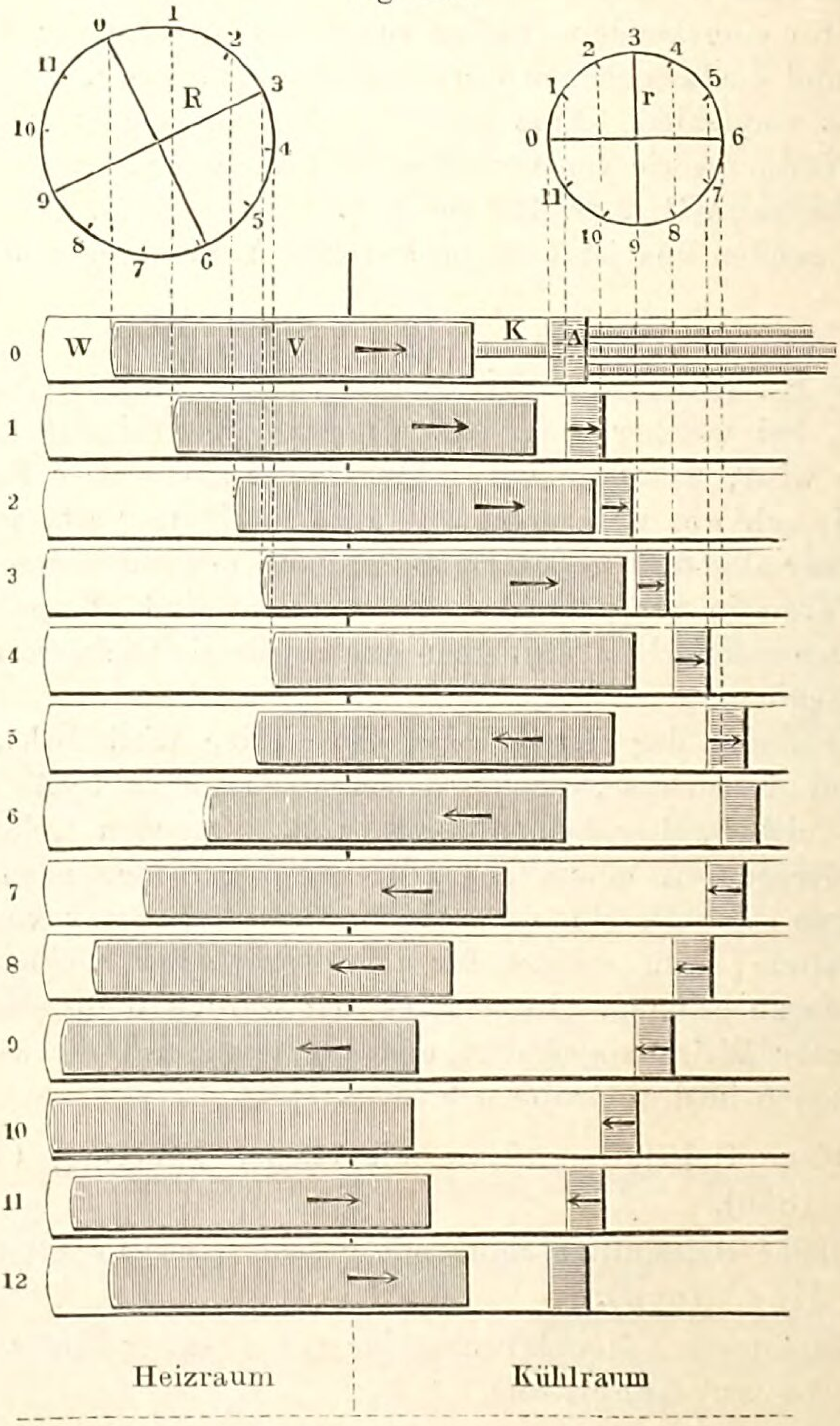
III. Geschlossene Heissluftmaschine mit äusserer Feuerung (Lauberau, Lehmann).

Bei den Maschinen der ersten Gruppe wird kalte Luft eingesaugt, erwärmt und, nachdem sie Arbeit geleistet, als warme Luft ausgestossen. Bei denen der zweiten Gruppe wird kalte Luft in den geschlossenen Feuerraum gepresst und dort ihr Sauerstoff zur Verbrennung der Kohle verwendet. Die heissen Verbrennungsgase sammt dem mit erhitzten Stickstoff wirken auf den Arbeitskolben und werden dann ausgestossen.

Bei den Maschinen der dritten Gruppe ist die Feuerung offen, dagegen bleibt die arbeitende Luft eingeschlossen und wird nur abwechselnd in einen heissen und einen kalten Raum gebracht.

Wir wollen eine Maschine der letzteren Gruppe (System Lehmann) in ihren Haupttheilen beschreiben und zu diesem Zwecke zuerst ein

Fig. 268.



Schema der Stellungen der Hauptbestandtheile in den verschiedenen Phasen in Fig. 268 ins Auge fassen.

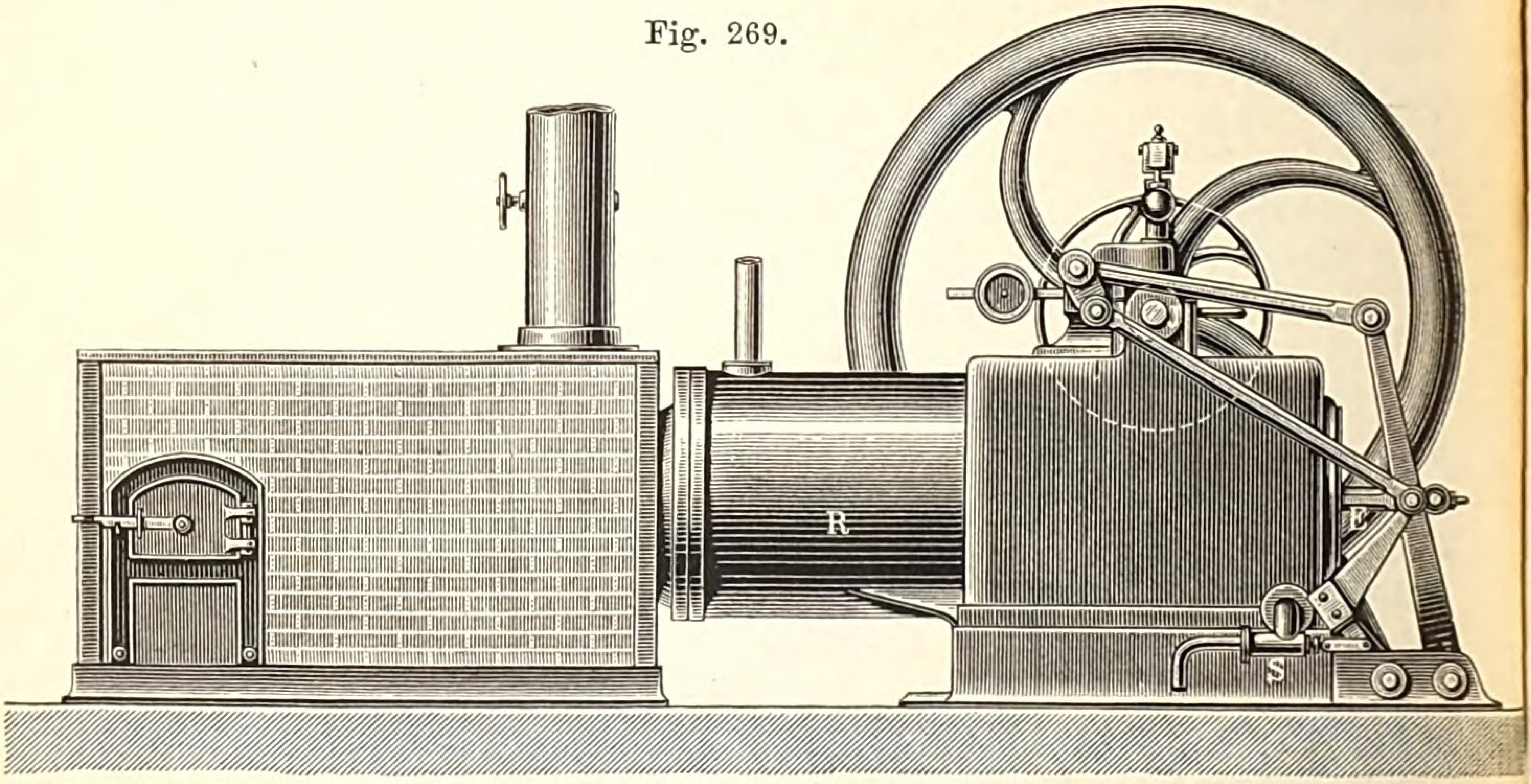
WK stelle eine am linken Ende geschlossene cylindrische Röhre vor, in welcher sich der Arbeitskolben *A* luftdicht hin- und herschieben lässt. In dem dadurch abgeschlossenen Raume ist der Verdränger *V*, d. i. ein langer allseitig verschlossener cylindrischer Körper

von etwas kleinerem Durchmesser als das Innere der Röhre enthalten; derselbe lässt sich mittelst einer Kolbenstange, welche den Arbeitskolben *A* luftdicht durchsetzt, hin- und herschieben. Dabei verdrängt er die Luft abwechselnd aus dem Raume *W* in den Raum *K* und schafft sie von dort wieder zurück nach *W*. Der Raum *W* ist vom Heizraume umgeben und besitzt daher anhaltend eine hohe Temperatur, der Raum *K* dagegen ist vom Kühlwasser umflossen und möglichst kalt erhalten. Die beiden am Kolben *A* befestigten Kolbenstangen sind durch eine Kurbel mit der Axe eines Schwungrades verbunden (in der Figur nicht sichtbar). Hat diese Kurbel eine Länge gleich dem Radius des Kreises *r*, so erhalten wir durch die angedeutete Construction die Lagen des inneren Randes des Arbeitskolbens, welche nach je $^1/_{12}$ einer ganzen Umdrehung des Schwungrades sich ergeben. Die mittlere dem Verdränger zugehörige Kolbenstange ist mittelst einer etwas grösseren Kurbel von der Länge des Radius des grösseren Kreises *R* mit derselben Schwungradaxe und zwar in der Weise verbunden, dass die beiden Kurbeln mit einander einen Winkel von etwa 65° einschliessen. Geben wir also bei der Construction des eingetheilten Kreises *R* dem Diameter 0 bis 6 eine Neigung von 65° gegenüber jener des Radius 0 bis 6 des kleinen Kreises, so erhalten wir durch Projection die gleichzeitigen Stellungen des inneren Randes des Verdrängers in den auf einander folgenden Zwölfteln einer Umdrehung. Die über einander stehenden Zeichnungen 0 bis 12 der Fig. 268 stellen also die nach einander eintretenden gleichzeitigen Stellungen des Verdrängers *V* und des Arbeitskolbens *A* vor.

Der Verlauf ist also folgender: Hat der Arbeitskolben *A* die äusserste Lage nach innen (0) erreicht, so ist die Luft in *W* und *K* zusammengepresst und wird soeben durch Vorwärts- (Rechts-) Bewegung des Verdrängers *V* aus dem kalten Raume *K* in den heissen *W* gedrängt. Die Luft beginnt sich also auszudehnen. Der nächste Moment (1) zeigt daher den Arbeitskolben im Vorrücken, ebenso den Verdränger. In (2) erreicht der Verdränger den Kolben, alle Luft ist also in den heissen Raum gedrängt. Während der nächsten beiden Zeitabschnitte (bis 4) rückt der Verdränger noch immer vor, dann beginnt er seinen Rückgang, um die Verdrängung und Abkühlung der Luft einzuleiten. Der Arbeitskolben rückt noch bis zum Momente (6) vor, da die Luft eine gewisse Zeit braucht, um die höchste Temperatur anzunehmen. Von (6) an beginnt die Rückwärtsbewegung des Kolbens und zwar in Folge der Trägheit des Schwungrades. Der Verdränger rückt nun immer weiter nach innen und erreicht im Momente (10) die Hinterwand. Nun ist alle Luft im Kühlraume, der Kolben weicht aber noch einige Momente länger zurück, da die Abkühlung der Luft einige Zeit beansprucht. Inzwischen beginnt bereits wieder die Vorrückung des Verdrängers und damit die Zurückschaffung und Erhitzung der Luft. Die Ausdehnung der Luft bringt also zunächst nur die Vor-

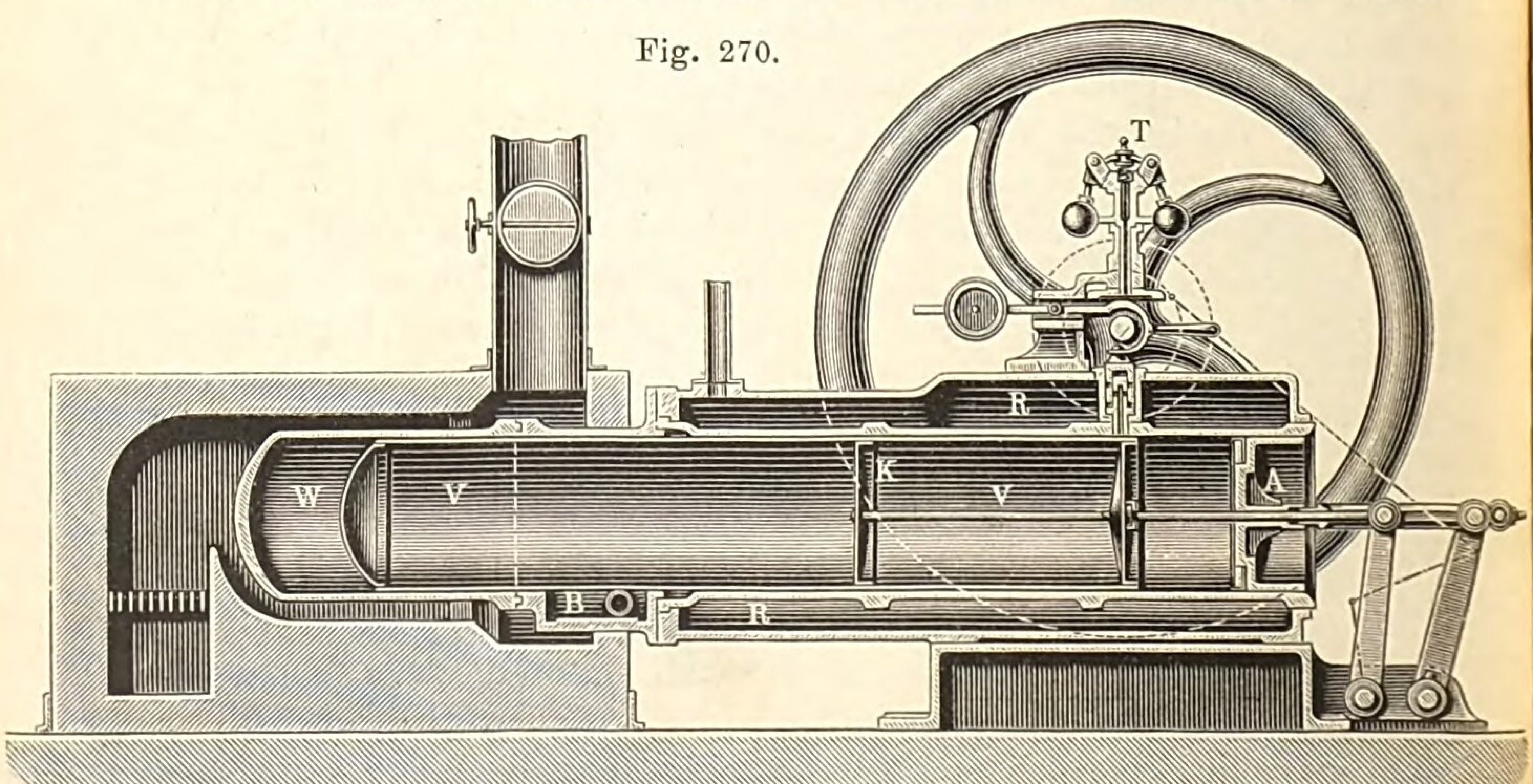
schiebung des Kolbens *A* zu Stande. Die Rückbewegung erfolgt durch die im Schwungrade aufgestapelte Energie. Offenbar wird dazu weniger Arbeit verbraucht, als beim Vorwärtsgehen gewonnen wird. Die Hin-

Fig. 269.



und Herbewegung des Verdrängers erfordert nur diejenige Arbeit, welche zur Ueberwindung der Reibung erforderlich ist, da der Druck in *W* und *K* stets nahe derselbe ist. Die heisse Luft in *W* wirkt

Fig. 270.

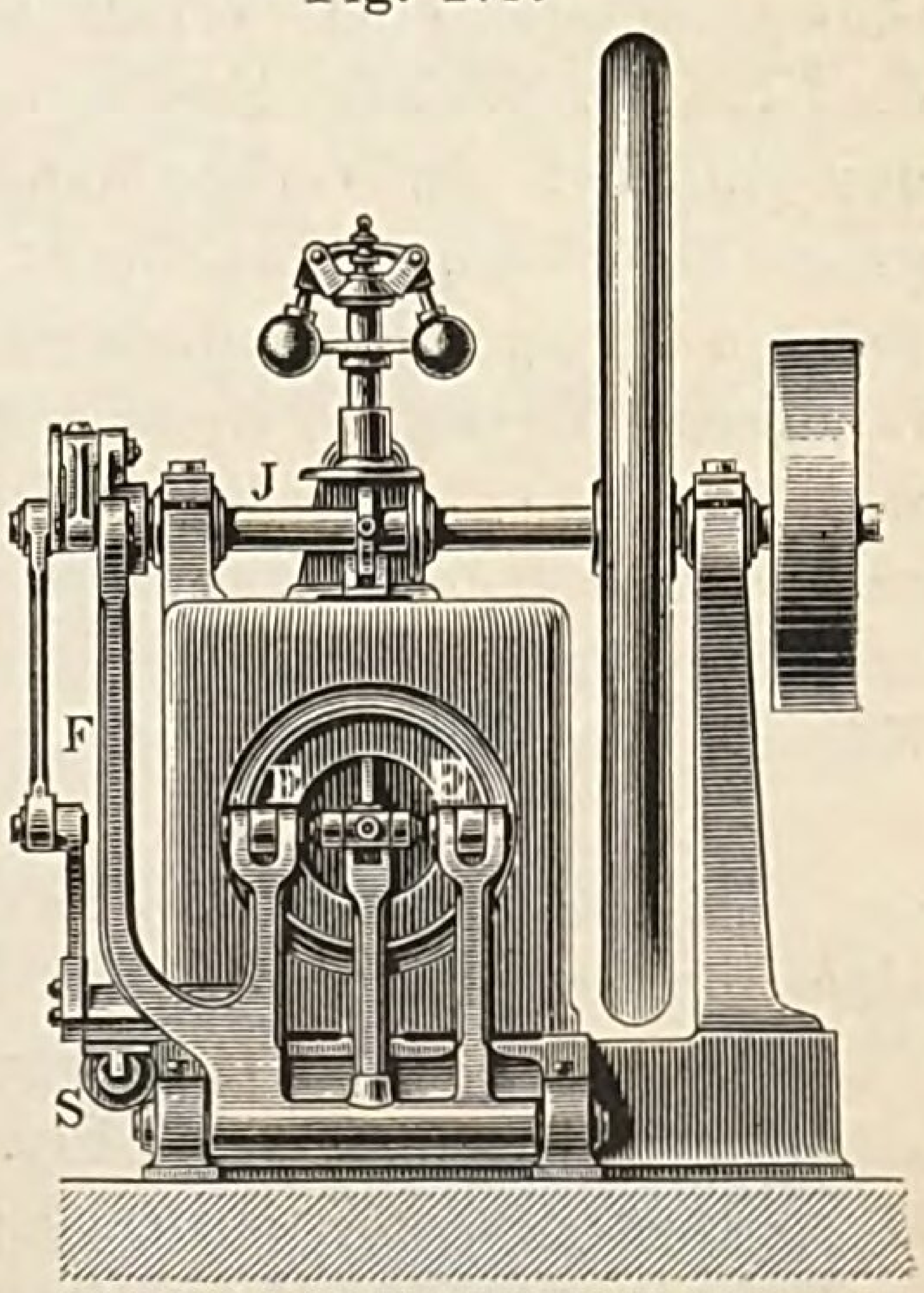


nicht direct auf den Kolben *A*, sondern drückt erst auf die kalte Luft in *K* und diese überträgt den Druck auf den Kolben. Derselbe kommt daher nie mit der heissen Luft in Berührung, was wesentlich zur Schonung seiner Liderung und der Schmierstoffe beiträgt und dieser Construction den Vorrang giebt.

Nach diesen vorausgeschickten Erläuterungen des Princips der Maschine wird nun das Verständniss der Fig. 269, 270 u. 271, welche eine wirklich ausgeführte Lehmann'sche Heissluftmaschine darstellen, keine Schwierigkeiten bereiten. Fig. 269 zeigt eine Seitenansicht und lässt den Ofen, die Aussentheile des Kühlraumes *R*, das Schwungrad, dessen Axe *J* und die etwas complicirte Hebelverbindung mit den beiden Kolbenstangen übersehen. *S* ist die Pumpe für das Kühlwasser. Der Längsdurchschnitt (Fig. 270) zeigt den Feuerraum, dann den Cylinder, der zur leichteren Reparatur aus drei Theilen zusammengesetzt ist, den Kühlwasserraum *RR*, den Verdränger *VV* und den Arbeitskolben *A*. Der Verdränger ist aus Eisenblech zusammengenietet und läuft auf der Rolle *B* hin und her.

Fig. 271 zeigt in der Vorderansicht die beiden Kolbenstangen *EE* des Arbeitskolbens und die Hebelverbindungen mit der Axe. Der Centrifugalregulator *T* (Fig. 270) wirkt auf eine Bremse, welche bei wachsender Umdrehungsgeschwindigkeit auf die Axe drückt, oder auf ein Ventil, welches die gespannte Luft zum Theil entweichen lässt, ein System, welches allerdings theoretisch sehr unvollkommen ist.

Fig. 271.



Die Lehmann'sche Heissluftmaschine hat sich bei kleinem Kraftbedarf ($^1/_{12}$ bis 4 Pferdekräfte) sehr gut bewährt. Vor der Dampfmaschine hat sie den Vorzug vollständiger Gefahrlosigkeit.

Die Gaskraftmaschine, von Lenoir in Paris erfunden, hat mit der Heissluftmaschine das Gemeinsame, dass die Ausdehnung erhitzter Gase als Arbeitsquelle benutzt wird. Die Erhitzung erfolgt jedoch nicht durch Wärmezufuhr von aussen, sondern durch die Verbrennung eines der atmosphärischen Luft beigemengten kleineren Volums Leuchtgas. Durch einen überschlagenden elektrischen Funken oder durch Annäherung einer kleinen Flamme wird das explosive Gasgemisch entzündet und dadurch der Kolben vorgeschoben. Bei Lenoir's Maschine fand diese Wirkung abwechselnd auf beiden Seiten des Kolbens statt. Bei der „atmosphärischen Gaskraftmaschine" von Langen und Otto in Köln wird nur auf einer Seite des Kolbens die Explosion eingeleitet, der Kolben, dessen Stange in diesem Momente ausser Verbindung mit dem Schwungrade ist, emporgeschleudert und hierauf nach eingetretener Abkühlung des explodirten Gemisches durch den

Druck der Atmosphäre niedergedrückt. In diesem Momente stellt sich die Verbindung der Kolbenstange mit dem Schwungrade her und wird sonach das letztere angetrieben. Die im Schwungrade angehäufte Energie setzt sodann die Bewegung des Kolbens so weit fort, bis das verbrauchte Gasgemisch ausgestossen und neues eingesaugt ist, worauf wieder Explosion wie vorhin erfolgt.

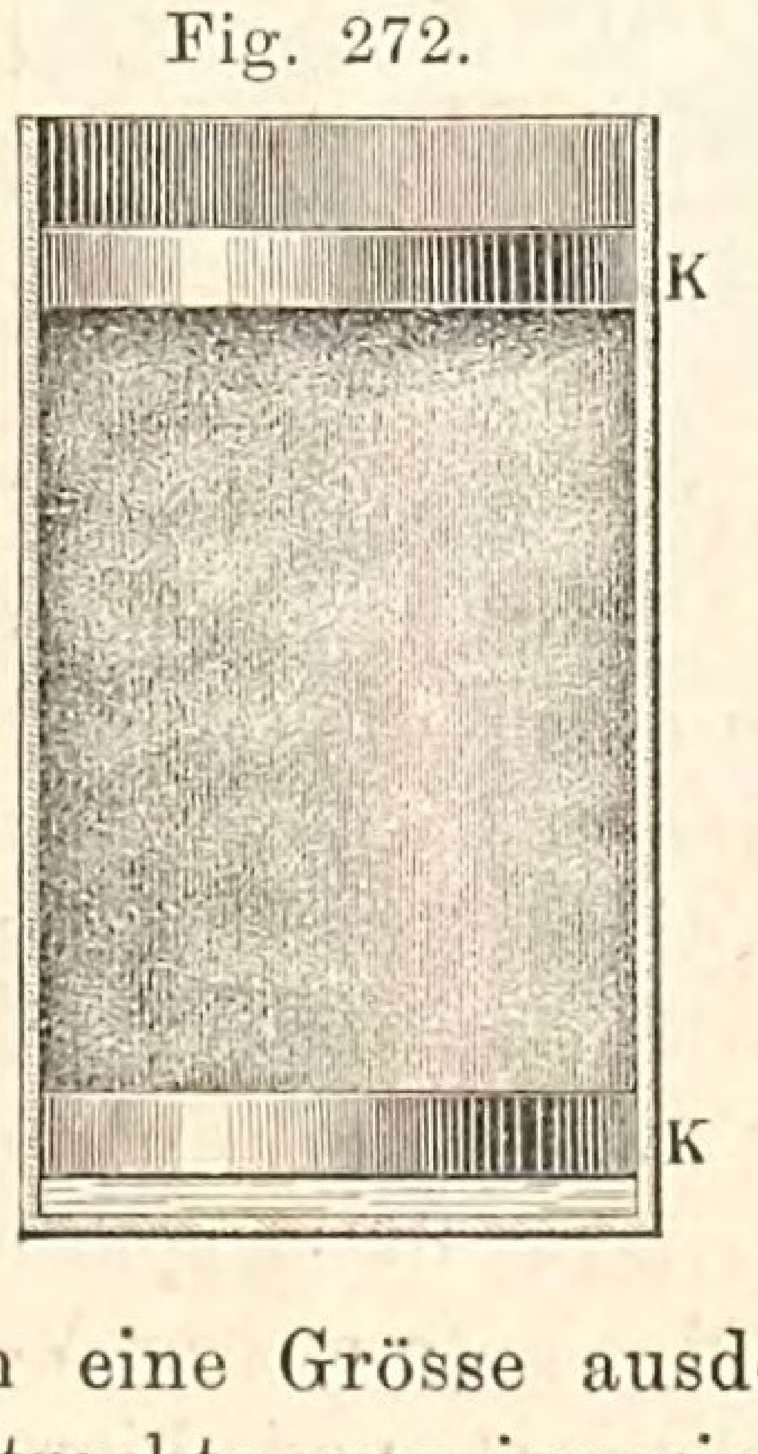
1 kg Leuchtgas braucht zur Verbrennung 14,5 kg Luft. 1 cbm Leuchtgas braucht demnach 6,3 cbm Luft. Bei Langen-Otto's Maschine wird durchschnittlich ein Volumtheil Gas mit acht Volumtheilen Luft gemischt; es entsteht bei der Explosion momentan eine Temperaturerhöhung von nahe 1900° und ein Druck von nahe 7,4 Atmosphären.

Pro Stunde und Pferdekraft wird durchschnittlich 1 cbm Gas verbraucht.

Dieser Gasmotor ist wegen des unangenehmen Geräusches gänzlich verdrängt durch eine neuere Construction von Otto. Bei derselben umfasst eine Periode des Processes zwei Hin- und Hergänge des Kolbens. Nach der Explosion wird beim ersten Rückgange des Kolbens nur ein Theil der Verbrennungsgase ausgestossen und beim Vorwärtsgange neue Mengen Leuchtgas und Luft eingesaugt, welche dann beim zweiten Rückgange comprimirt werden. Die durch eine Anzündflamme in diesem Momente eingeleitete Explosion des Gemisches derselben wird durch den Rest der von der vorausgegangenen Explosion zurückgebliebenen Verbrennungsgase wie durch ein elastisches Kissen gemildert und hierdurch ein nahezu geräuschloser Gang der Maschine bewirkt. Näheres hierüber ist in technischen Werken nachzulesen.

129 **Arbeitsleistung bei der Verdampfung.** Auf dem Boden eines hohlen Cylinders von 1 qm Querschnitt befinde sich 1 Liter Wasser von 0° und auf dieses sei ein Kolben *K*, Fig. 272, direct aufgesetzt, auf welchem ein Druck p lastet. Dieser Druck p sei derjenige, welcher gleich ist der Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes von t^0 C. Die Tabelle auf S. 546 und 547 enthält nach Régnault's Versuchen die Werthe von p für die in der ersten Columne angegebenen Temperaturen, und zwar ist hier p der Druck, welchen der gesättigte Dampf bei der entsprechenden Temperatur auf 1 qm ausübt.

Fig. 272.



Das Wasser unter dem Kolben werde nun von 0° bis t^0 erwärmt, so wird es sich dabei um eine Grösse ausdehnen, welche wir bei unseren gegenwärtigen Betrachtungen ignoriren können. Behufs dieser Temperaturerhöhung ist eine Wärmemenge

$$q = t + 0{,}00002\,t^2 + 0{,}0000003\,t^3$$

nöthig, wenn man die Veränderlichkeit der specifischen Wärme des Wassers berücksichtigt, während $q = t$ wäre, wenn man die specifische Wärme des Wassers constant gleich 1 setzte. Hierbei ist diejenige Wärmemenge als Einheit zu nehmen, welche nöthig ist, um die Temperatur von 1 kg (1 Liter) Wasser von 0^0 auf 1^0 C. zu erhöhen. Während dieser Temperaturerhöhung von 0^0 auf t^0 kann noch kein Dampf gebildet werden. Setzen wir aber die Wärmezuführung fort, so beginnt jetzt die Dampfbildung und zwar hat der Dampf gerade die Spannung p; er schiebt den Kolben zurück und der frei werdende Raum füllt sich fortwährend mit frischem Dampf von gleicher Spannung, bis endlich alles Wasser in Dampf verwandelt ist. In diesem Momente ist das Ziel erreicht; die Wärme, welche man dem Wasser von t^0 während der Dampfbildung bei constantem Drucke zuführen musste, werde mit r bezeichnet. Wir haben dafür nach Clausius den Namen Verdampfungswärme adoptirt (siehe das Schema S. 408).

Die ganze Wärmemenge, die man unter den gemachten Voraussetzungen dem Wasser von 0^0 zuführen musste, um es in den Dampf von t^0 und der entsprechenden Spannung p zu verwandeln, ist demnach

$$\lambda = q + r.$$

Nach Régnault's Versuchen ist aber die für den fraglichen Zweck erforderliche Wärmemenge

$$\lambda = 606{,}5 + 0{,}305\,t,$$

folglich ist auch, da $r = \lambda - q$

$$r = 606{,}5 - 0{,}695\,t - 0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000003\,t^3.$$

Statt dieses Werthes von r bringt Clausius den Näherungswerth

$$r = 607 - 0{,}700\,t \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

in Anwendung, nach welchem die Zahlenwerthe der sechsten Verticalreihe der Tabelle auf S. 546 berechnet sind, während die fünfte Columne die entsprechenden Werthe für λ enthält.

Wenn die ganze Wärmemenge r lediglich zu äusserer Arbeit verwendet würde, so wäre es leicht, nach dem Gesetz von der Aequivalenz das Volumen des gebildeten Dampfes zu bestimmen, denn man hätte

$$r = A\,p\,v,$$

und da r, A und p bekannt sind, so würde sich aus dieser Gleichung das Volumen v des Raumes KK', Fig. 272, ergeben, welcher im Cylinder unter dem Kolben frei wird, während 1 kg Wasser von t^0 in Dampf von t^0 verwandelt wird. So einfach ist aber hier die Sache nicht.

Die Wärmemenge r, welche man der Gewichtseinheit Wasser von t^0 zuführen muss, um dasselbe in gesättigten Dampf von t^0 zu verwandeln, ist zwar durch Régnault's Versuche bekannt, allein diese Wärmemenge zerfällt, wie wir bereits §. 92 bemerkt haben, in zwei Theile; ein Theil, nämlich $A\,p\,v$ (in §. 92 mit ψ bezeichnet), dient dazu, die

1. Temperatur (Cels.) t	2. Absolute Temperatur $T = a + t$ $a = 273$	3. Druck auf 1 Quadratmeter in Kilogrammen p	4. Differenz des Druckes für 1° C. φ	5. Gesammtwärme nach Régnault λ	6. Verdampfungswärme nach Clausius r
0	273	62,5	—	606,5	607,00
5	278	88,8	6,4	608,02	603,46
10	283	124,6	8,5	609,55	599,92
15	288	172,7	11,2	611,07	596,38
20	293	236,5	14,7	612,60	592,84
25	298	320,2	17,5	614,12	589,30
30	303	428,9	24,8	615,65	585,76
35	308	568,7	31,7	617,17	582,22
40	313	746,5	40,2	618,70	578,68
45	318	970,6	50,4	620,22	575,14
50	323	1250,5	62,6	621,75	571,60
55	328	1597,2	78,2	623,27	568,06
60	333	2032,3	94,4	624,80	564,52
65	338	2541,7	113,7	626,32	560,98
70	343	3169,2	138,1	627,85	557,44
75	348	3922,7	165,2	629,37	553,90
80	353	4821,7	196,3	630,90	550,36
85	358	5887,7	232,2	662,42	546,82
90	363	7144,0	272,9	633,95	543,28
95	368	6816,8	318,9	635,47	539,74
100	373	10333,0	370,7	637,00	536,20
105	378	12323,6	428,8	638,52	532,66
110	383	14621,0	493,5	640,05	529,12
115	388	17259,0	565,4	641,57	525,58
120	393	20275,5	645,1	643,10	522,04
125	398	23709,8	732,8	644,62	518,50
130	403	27603,7	829,1	646,15	514,96
135	408	32001,3	934,5	647,67	511,42
140	413	36949,0	1049,4	649,20	507,88
145	418	42495,0	1174,1	650,72	504,34
150	423	48690,4	1309,3	652,25	500,80
155	428	55588,1	1455,3	653,77	497,26
160	433	63243,4	1612,5	655,30	493,72
165	438	71712,7	1781,1	656,82	490,18
170	443	80054,7	1961,7	658,35	486,64
175	448	91330,2	2154,6	659,87	483,10
180	453	102601,0	2360,0	661,40	479,56
185	458	114930,0	2578,2	662,92	476,02
190	463	128383,0	2809,4	664,45	472,48
195	468	143025,0	3054,0	665,97	468,94
200	473	158923,0	—	667,50	465,40

7. Volumen, um welches sich 1 kg Wasser bei seiner Verwandlung in gesättigten Dampf ausdehnt	8. Volumen von 1 kg gesättigten Wasserdampfes in Cubikmetern	9. Dichtigkeit des Dampfes (Gewicht von 1 Liter Dampf in Kilogrammen)	10. Wärmemenge, welche bei der Dampfbildung in Wärme verwandelt wird	11. Gesammte im Dampf enthaltene Wärme	12. Innere latente Dampfwärme
u	$v = u + 0{,}001$	γ	Apu	$J = \lambda - Apu$	$\varrho = r - Apu$
207,364	207,365	0,0000048	30,59	576,24	576,74
148,311	148,312	67	31,14	576,50	571,94
107,786	107,787	93	31,68	577,65	568,02
79,116	79,117	126	32,22	578,77	564,08
58,703	58,704	170	32,74	579,69	559,93
44,027	44,028	0,0000227	33,25	580,90	556,08
33,369	33,370	300	33,76	581,99	552,10
25,541	25,542	391	34,26	583,06	548,11
19,735	19,736	507	34,75	584,11	544,09
15,389	15,390	650	35,23	585,16	540,08
12,105	12,106	0,0000826	35,71	586,22	536,07
9,6031	9,6041	1041	36,18	587,26	532,05
7,6778	7,6788	1302	36,64	588,30	528,02
6,1866	6,1876	1616	37,09	589,34	524,00
5,0219	5,0229	1991	37,54	590,39	519,98
4,1049	4,1059	0,0002435	37,98	5°1,44	515,97
3,3778	3,3788	2960	38,41	592,50	511,96
2,7971	2,7981	3574	38,84	593,56	507,96
2,3303	2,3313	4289	39,26	594,64	503,97
1,9526	1,9536	5119	39,68	595,74	500,01
1,6449	1,6459	0,0006075	40,09	596,83	496,03
1,3932	1,3942	7172	40,50	597,91	492,05
1,1858	1,1868	8426	40,90	599,03	488,10
1,0143	1,0153	9849	41,29	600,14	484,15
0,8710	0,8720	11468	41,68	601,26	480,20
0,7522	0,7532	0,0013277	42,06	602,39	476,27
0,6519	0,6529	15316	42,45	603,53	472,34
0,5673	0,7583	17596	42,82	604,68	467,43
0,4956	0,4966	20137	43,19	605,84	464,52
0,4346	0,4356	22957	43,56	607,00	460,62
0,3824	0,3834	0,0026082	43,92	608,16	456,71
0,3377	0,3387	29525	44,28	609,35	452,84
0,2992	0,3002	33311	44,63	610,53	448,95
0,2659	0,2669	37467	44,98	611,71	445,07
0,2371	0,2381	42000	45,33	612,92	441,21
0,2120	0,2130	0,0046949	45,67	614,34	437,35
0,1901	0,1911	52328	46,01	615,34	433,50
0,1710	0,1720	58140	46,34	616,54	429,64
0,1541	0,1551	64740	46,68	617,79	425,82
0,1393	0,1403	71276	47,00	619,01	421,98
0,1262	0,1272	0,0078616	47,32	620,26	418,16

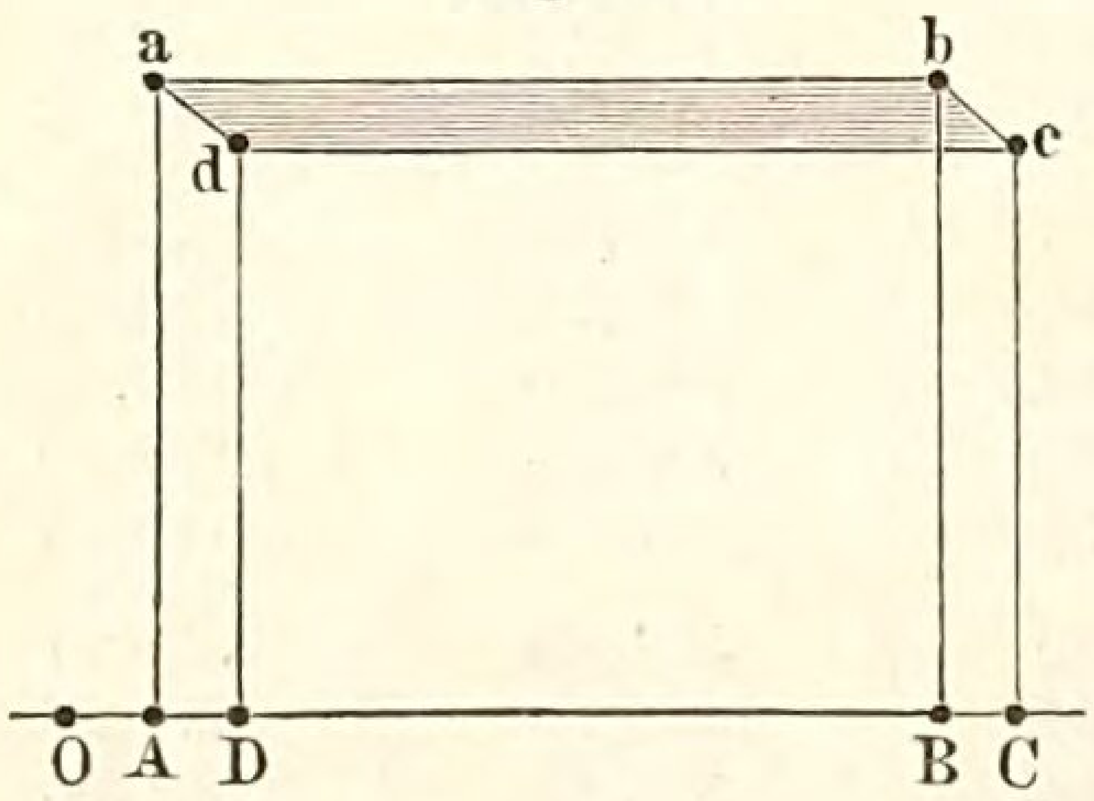
äussere Arbeit pv zu verrichten, der andere Theil ϱ ist es, welcher zur Ueberwindung der Cohäsion der Wassertheilchen, also zur Verrichtung einer inneren Arbeit verwendet wird. Es ist also

$$r = \varrho + Apv.$$

Unmittelbar ist weder ϱ, noch Apv, noch das Verhältniss dieser beiden Grössen gegeben; um diese Grössen zu bestimmen, müssen wir zunächst auf irgend eine Weise ϱ zu eliminiren suchen, indem wir uns mit dem Wasserdampf irgend eine Operation ausgeführt denken, bei welcher eine bestimmte äussere Arbeit verrichtet wird, während die am Ende der Operation geleistete innere Arbeit gleich Null ist. Damit dies sicher der Fall ist, muss sich der Dampf am Ende wiederum in demselben Zustande befinden wie am Anfange, d. h. wir müssen einen Kreisprocess durchmachen.

Denken wir uns das Volumen w der Gewichtseinheit Wasser von t^0 durch die Abscisse OA, Fig. 273, den Druck p aber, welcher darauf lastet, durch die Ordinate Aa dargestellt. Dem Wasser führe man jetzt Wärme in der Weise zu, dass der sich bildende Dampf die constante Temperatur t behält. In Folge dessen bleibt auch der Druck p constant. — Die Wärmezuführung werde nun so lange fortgesetzt, bis alles Wasser in Dampf verwandelt ist. Das Volum w ist nun in $OB = v$ übergegangen, es ist also um $AB = u$ gewachsen, und da unterdessen der Druck p ungeändert geblieben ist, so ist die dabei verrichtete und durch das Rechteck $AabB$ dargestellte äussere Arbeit gleich pu. Die während dieser Dampfbildung zugeführte Wärmemenge ist r.

Fig. 273.



Diesem Dampfe gestattet man nun, ohne dass ihm Wärme zu- oder abgeführt wird, eine weitere kleinere Ausdehnung von OB auf OC, bis die Temperatur um 1^0 und die entsprechende Spannung um φ gesunken ist. Die dabei verrichtete Arbeit d ist durch das Viereck $BCcb$ repräsentirt und die entsprechende aus dem Dampf austretende Wärme wollen wir mit q_1 bezeichnen.

Wie gross die Spannungsabnahme φ ist, wenn der Dampf, welcher für irgend eine der in der ersten Columne der Tabelle auf S. 546 aufgeführten Temperaturen gesättigt ist, um 1^0 erkaltet wird, findet man in der ersten Columne dieser Tabelle. Die unter φ stehenden Zahlen wurden durch folgendes Interpolationsverfahren gefunden:

Zieht man irgend einen der in der dritten Columne enthaltenen Werthe von p von dem folgenden ab, so erfährt man, wie viel die Spannkraft des gesättigten Dampfes bei einer Temperaturerhöhung von 5^0 wächst. Wie viel sie aber bei einer Temperaturerniedrigung

von 5^0 abnimmt, erfährt man, wenn man von demselben Werthe von p den vorhergehenden abzieht. Nimmt man nun aus diesen beiden Differenzen das Mittel und von diesem Mittel den fünften Theil, so erfährt man (ohne merklichen Fehler), um wie viel sich die Spannkraft des Wasserdampfes bei einer Temperaturerhöhung oder Erniedrigung von 1^0 ändert.

So ist z. B. für 150^0 C. die erste Differenz 6897,7, die zweite Differenz ist 6195,4; das Mittel beider ist 6546,5 und der fünfte Theil davon 1309,3, die Zahl, die unter φ in der Horizontalreihe von 150^0 C. steht.

Der Dampf, welcher jetzt die Temperatur $t - 1$ und die Spannkraft $p' = p - \varphi$ hat, werde nun um das Volum u (um CD, Fig. 273) zusammengedrückt, während ihm in der Weise fortwährend Wärme entzogen wird, dass die Temperatur $t - 1$ und die Spannkraft ungeändert $p - \varphi$ bleibt.

Die während dieser Zusammendrückung frei werdende und dem Dampf zu entziehende Wärmemenge r' besteht aus zwei Theilen, nämlich aus der Wärmemenge $Ap'u$, welche der zum Zusammendrücken aufgewendeten durch das Rechteck $CDdc$ dargestellten Arbeit $p'u$ entspricht, und der Wärmemenge ϱ', welche durch die Condensation einer entsprechenden Menge Wasserdampfes frei wird.

Die Zusammendrückung werde nun endlich noch von OD bis OA fortgesetzt, ohne dass Wärme zu- oder abgeführt wird; dabei steigt die Temperatur auf t^0, der Druck auf p und der Dampf wird vollständig wieder auf seinen ursprünglichen Zustand (Wasser von t^0) zurückgeführt. Bei diesem letzten Theil der Operation wird die durch das Viereck $DdaA$ repräsentirte Arbeit d aufgewendet und dadurch dem Versuchskörper eine Wärmemenge $q_2 = q_1$ zugeführt, welche er durch die Ausdehnung von OB bis OC verloren hatte.

Nachdem also das Wasser vollständig auf seinen ursprünglichen Zustand zurückgeführt worden ist, wurde während der besprochenen Operationen durch Aufwendung der Wärmemengen r und q_1 die Arbeit $pu + d$ geleistet, und nachher durch Aufwendung der Arbeit $p'u + d$ die Wärmemenge $r' + q_1$ gewonnen. Die Summe der gewonnenen Arbeit ist also

$$pu + d - p'u - d = \varphi u,$$

eine Arbeit, welche durch das schraffirte Parallelogramm $abcd$, Fig. 273, repräsentirt wird. Die zur Hervorbringung dieser Arbeit verbrauchte Wärme ist aber

$$r + q_1 - r' - q_1 = r - r'.$$

Die zur Leistung der Arbeit φu erforderliche Wärmemenge ist aber auch $A\varphi u$, wir haben aber die Gleichung

$$A\varphi u = r - r'.$$

In dieser Gleichung sind nun die Werthe von A, φ und r bereits bekannt, es fehlt nur noch r', um endlich u bestimmen zu können.

Da eine vollkommen strenge Lösung dieser Aufgabe ohne höhere Rechnung nicht wohl möglich ist, so müssen wir uns hier mit einem elementaren Näherungsverfahren begnügen.

Die Wärmequantitäten Apu und $Ap'u$ stehen offenbar im Verhältniss der Spannkräfte p und p' und diesen können wir, da es sich nur um geringere Temperaturdifferenzen handelt, auch die Dichtigkeit des Wasserdampfes bei t^0 und bei $(t-1)^0$ proportional setzen. Diesen Dichtigkeiten proportional sind aber auch die Wassermengen, welche bei der Temperatur t^0 während der Ausdehnung um das Volum u verdampft und bei der Temperatur $(t-1)^0$ während der Compression um das Volum u condensirt wurden. Demnach haben wir aber auch

$$\varrho : \varrho' = p : p'$$

und

$$\varrho + Apu : \varrho' + Ap'u = p : p',$$

oder

$$r : r' = p : p'.$$

Da aber innerhalb so enger Temperaturgrenzen der gesättigte Wasserdampf als dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgend angenommen werden kann, so ist

$$p : p' = 1 + \alpha t : 1 + \alpha (t - 1),$$

oder nach Einführung der absoluten Temperaturen

$$p : p' = T : T - 1,$$

mithin auch

$$r : r' = T : T - 1,$$

daraus folgt dann:

$$r - r' : r = 1 : T,$$

$$r - r' = \frac{r}{T},$$

setzt man diesen Werth oben unter, so kommt:

$$A \varphi u = \frac{r}{T}$$

und

$$u = \frac{r}{AT\varphi},$$

oder

$$u = \frac{424 . r}{T . \varphi} \quad \ldots\ldots\ldots \quad \text{II)}$$

wenn man für $\frac{1}{A}$ seinen Zahlenwerth 424 setzt. Nach dieser Gleichung lässt sich also für jede beliebige Temperatur der zugehörige Werth von u berechnen, da r, T und φ bekannte Grössen sind. So ergiebt sich z. B. für $t = 120^0$:

$$u = \frac{424 \,.\, 522{,}04}{393 \,.\, 645{,}1} = 0{,}8731,$$

und für $t = 150^0$:

$$u = \frac{424 \,.\, 500{,}8}{423 \,.\, 1309{,}3} = 0{,}3834.$$

Unsere Tabelle auf S. 546 und 547 enthält in der siebenten Columne den Werth von u für die in der ersten Verticalreihe angegebenen Temperaturen.

Zu diesen Werthen von u hat man nur noch 0,001 (das in Cubikmetern ausgedrückte Volum von 1 kg Wasser) zu addiren, um das Volum v zu erhalten, welches 1 kg gesättigten Wasserdampfes von der entsprechenden Temperatur einnimmt. Die Zahlenwerthe von v sind in der achten Columne unserer Tabelle aufgeführt. Wir ersehen z. B. aus derselben, dass 1 kg gesättigten Wasserdampfes von 100^0, von 130^0, von 160^0 etc. das Volum von 1,6459, von 0,6529, von 0,3002 etc. cbm einnimmt.

Wenn die gesättigten Wasserdämpfe dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgten, so müsste das Product

$$\frac{pv}{1 + \alpha t}$$

eine constante Grösse sein.

Nun aber ist dieses Product

$$\begin{aligned} 46376 &\text{ für } t = 100^0 \\ 37832 &\;\;„\;\; t = 130^0 \\ 32374 &\;\;„\;\; t = 160^0; \end{aligned}$$

für wachsende Temperaturen wird es also immer kleiner. Aus der Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf gesättigte Wasserdämpfe ergiebt sich also, wie Clausius zuerst dargethan hat, dass dieselben dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze nicht folgen, dass vielmehr die Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes bei wachsender Temperatur weniger rasch zunimmt als die Dichtigkeit desselben.

Da der Quotient $\frac{1}{v}$ das Gewicht von 1 cbm gesättigten Dampfes angiebt, so ist $\frac{1}{1000\,v}$ das Gewicht von 1 cbdm, also auch das specifische Gewicht oder die Dichtigkeit desselben. Die Zahlenwerthe der Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfes sind unter γ in der neunten Columne unserer Tabelle angegeben.

Wenn man die Volumvergrösserung u, welche bei der Verwandlung von 1 kg Wasser von t^0 in gesättigten Dampf von t^0 erfolgt, mit dem entsprechenden Druck p multiplicirt, so erhält man die äussere

Arbeit, welche bei dieser Operation geleistet wurde; die zur Leistung dieser Arbeit consumirte Wärmemenge ist aber

$$Apu.$$

Die Zahlenwerthe von Apu, welche in der zehnten Columne unserer Tabelle stehen, sind übrigens nicht auf die eben besprochene Weise, sondern nach der von Zeuner aufgestellten empirischen Gleichung

$$Apu = 30{,}456 \,.\, logn \cdot \frac{T}{100}$$

berechnet, deren Resultate mit den nach der obigen Theorie berechneten so nahe zusammentreffen, dass man wohl diese Gleichung als den wahren Ausdruck der Beziehungen zwischen p, u und t annehmen kann. Auch die in der siebenten Columne angeführten Werthe von u sind nicht die auf dem oben angegebenen Wege berechneten, sondern die sehr nahe gleichen, welche durch Division der in Columne 10 angeführten Werthe von Apu durch die entsprechenden Werthe von Ap erhalten werden.

Betrachten wir noch einmal kurz die Bedeutung der in der Tabelle auf S. 546 und 547 aufgeführten Grössen.

λ ist, wie bereits angeführt wurde, die gesammte Wärmemenge, welche man gebraucht, um 1 kg Wasser von 0^0 zunächst auf t^0 zu erwärmen und alsdann das Wasser von t^0 unter dem entsprechenden Druck p in gesättigten Dampf von t^0 zu verwandeln.

Ein Theil dieser Wärmemenge λ, nämlich Apu, wird aber zu äusserer Arbeit verwendet, er ist also in dem gesättigten Dampf von t^0 nicht mehr enthalten, die gesammte in dem Dampf noch enthaltene Wärmemenge ist also nur noch (ausser der bereits im Wasser von 0^0 enthaltenen)

$$J = \lambda - Apu.$$

Die Zahlenwerthe von J sind in der elften Columne unserer Tabelle enthalten.

Um Wasser von t^0 in gesättigten Dampf von t^0 zu verwandeln, ist die Wärmemenge r nöthig, deren Zahlenwerthe in der sechsten Verticalreihe unserer Tabelle aufgeführt sind. Diese Grösse r ist es, welche man gewöhnlich als latente Wärme des Dampfes bezeichnet, was übrigens unrichtig ist, wenn man mit diesem Ausdrucke die Wärmemenge bezeichnen will, welche zur Aufhebung der Cohäsion der Wassertheilchen, also zu innerer Arbeit, verwendet wird, denn ein Theil der Wärmemenge r, nämlich Apu, wird für äussere Arbeit consumirt. Nur der Rest

$$\varrho = r - Apu$$

kann als innere latente Dampfwärme bezeichnet werden, während die Grösse r, wie mehrfach erwähnt, als Verdampfungswärme bezeichnet wird.

Verhalten des gesättigten Wasserdampfes bei der Ausdehnung. 130 Die bis jetzt erhaltenen Resultate setzen uns nun auch in den Stand, uns eine richtige Vorstellung über das Verhalten der Wasserdämpfe während ihrer Ausdehnung zu bilden. Da wir aber die zur allgemeinen Lösung dieser Frage nöthigen Gleichungen hier nicht entwickeln können, so müssen wir uns mit der Betrachtung specieller Fälle begnügen.

Unter dem Kolben eines Dampfcylinders befinde sich gerade 1 kg gesättigten Wasserdampfes von 160° C., so ist nach unserer Tabelle für diesen Dampf

$$v = 0{,}3002 \text{ cbm}$$
$$p = 63243{,}4 \text{ kg}$$
$$J = 610{,}53 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Dieser Dampf soll sich nun langsam ausdehnen und zwar soll der vom Dampfe am Kolben zu überwindende Druck in jedem Momente der entsprechenden Dampfspannung gleich sein. Während dieser Ausdehnung sinkt Temperatur und Spannkraft des Dampfes.

Der Dampf soll sich jetzt ausdehnen, bis seine Temperatur um 5°, in unserem Falle also von 160° auf 155° gefallen ist. Untersuchen wir nun, wie viele Wärme dem sich expandirenden Dampfe zugeführt werden muss, wenn während der fraglichen Expansion keine Condensation stattfindet, die Dampfmenge also völlig ungeändert bleiben soll. Nach unserer Tabelle ist für 155°

$$v' = 0{,}3387 \text{ cbm}$$
$$p' = 55588{,}1 \text{ kg}$$
$$J' = 609{,}35 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Das Volum des Dampfes hat also zugenommen um

$$V = v' - v = 0{,}0385 \text{ cbm.}$$

Die Arbeit, welche während dieser Expansion geleistet wird, können wir wenigstens annähernd

$$L = V \cdot \frac{p + p'}{2},$$

in unserem speciellen Falle also

$$L = 0{,}0385 \,.\, 59415{,}7 = 2287{,}5 \text{ mkg}$$

setzen, die zu dieser Arbeit erforderliche Wärmemenge aber ist

$$AL = \frac{L}{424} = \frac{2287{,}5}{424} = 5{,}39 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Beim Beginn der Expansion war die gesammte im Dampf enthaltene Wärme $J = 610{,}53$; am Ende der Expansion war sie noch $J = 609{,}36$. Während der Expansion sind also

$$J - J' = 1{,}18 \text{ Wärmeeinheiten}$$

aus dem Dampfe ausgetreten. Diese Wärmemenge genügt aber nicht,

um die Arbeit von 2287,5 mkg auszuführen, es müssten also noch

$$5{,}39 - 1{,}18 = 4{,}21 \text{ Wärmeeinheiten}$$

von aussen zugeführt werden, wenn sich der Dampf in der oben angedeuteten Weise expandiren sollte, ohne dass die Dampfmenge abnimmt.

Wiederholen wir dieselbe Schlussweise für die Anfangstemperatur 120° (statt 160° des eben betrachteten Falles), so ergiebt sich

$$V = v' - v = 0{,}1433$$

$$\frac{p + p'}{2} = 18767{,}2$$

$$L = 2689{,}3$$

$$AL = 6{,}34 \text{ Wärmeeinheiten}$$

$$J - J' = 1{,}12 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

In dem letzteren Falle bedarf es also einer Wärmezuführung von

$$6{,}34 - 1{,}12 = 5{,}22 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Wenn die eben berechneten Zahlenwerthe auch keinen Anspruch auf volle Genauigkeit machen, so genügen sie doch, um darzuthun, dass eine namhafte Wärmezuführung nöthig ist, wenn der Dampf sich in der angegebenen Weise expandiren soll, ohne dass eine theilweise Condensation stattfindet. Findet eine solche Wärmezufuhr nicht statt, so ist klar, dass in Folge der Expansion eine theilweise Condensation von Wasserdampf erfolgen muss. Der letzte Theil des von Pambour ausgesprochenen Satzes:

> „Der Dampf bleibe, während er sich ohne Wärmezuführung ausdehnt, gesättigt und es schlage sich dabei kein Dampf nieder,“

ist also unzulässig, vielmehr ist dieser Satz dahin umzuändern:

> „Während sich der Dampf ohne Wärmezuführung ausdehnt, bleibt er zwar gesättigt, es wird dabei aber eine entsprechende Menge Dampf niedergeschlagen.“

Am Ende der Expansion ist also die Dampfmenge geringer als im Anfang derselben.

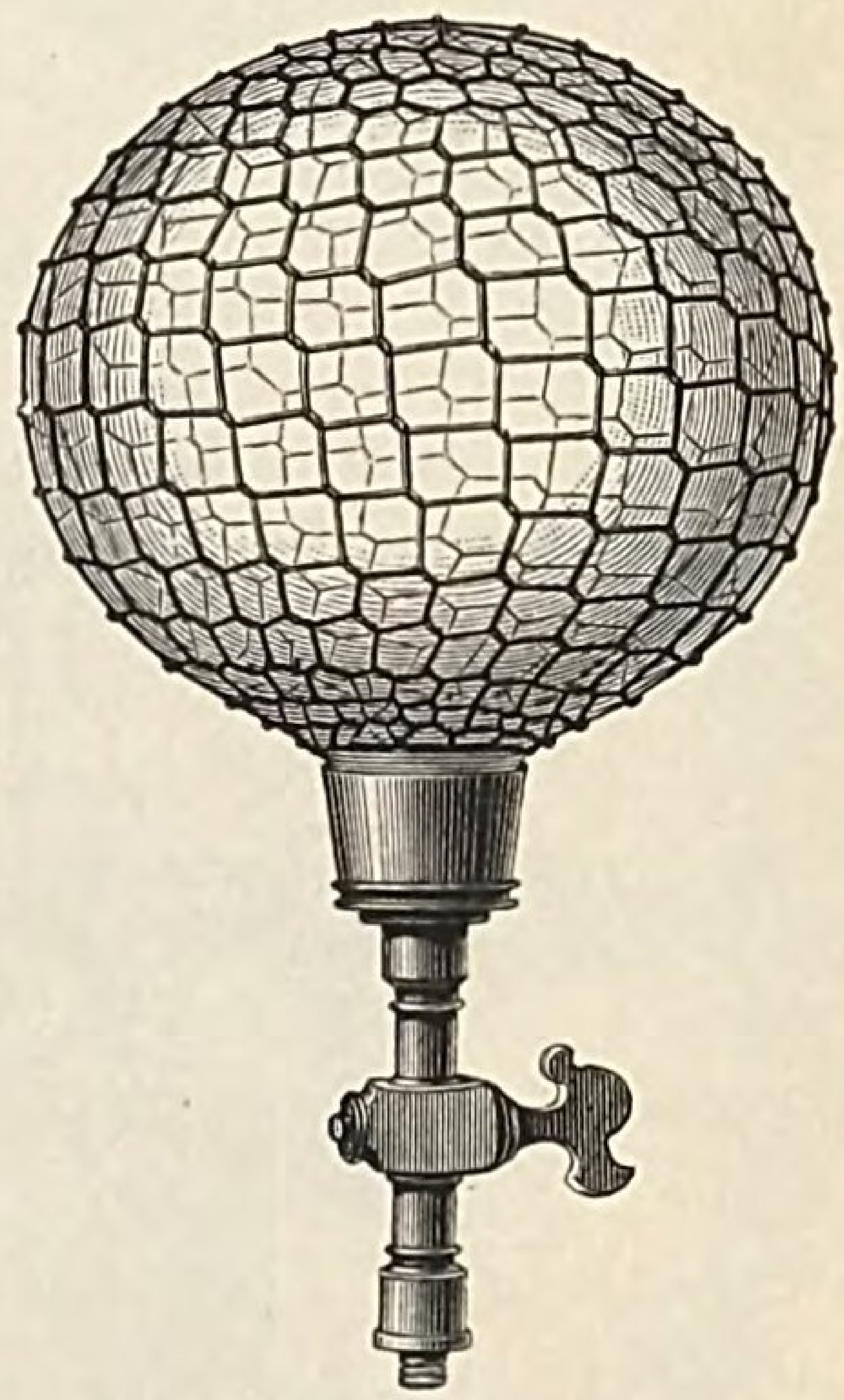
Durch die Condensation von Wasserdampf muss die Wärme geliefert werden, welche zur Leistung der Expansionsarbeit noch fehlt.

Diese wichtige Entdeckung über das Verhalten des Dampfes während der Expansion wurde fast gleichzeitig von Clausius und Rankine gemacht.

Dass die Expansion des Dampfes von einer partiellen Condensation begleitet ist, lässt sich auch experimentell nachweisen. In einen Glasballon, Fig. 274, welcher mit Draht umflochten und mit einer Messingfassung versehen ist, die einen durch einen Hahn absperrbaren

Canal enthält, bringe man etwas Wasser, so dass die Glaswand innen durch einige Wassertropfen befeuchtet wird. Alsdann wird der Ballon auf eine Compressionspumpe aufgeschraubt und so viel Luft eingepumpt, dass die Spannkraft im Innern des Ballons ungefähr 3 Atmosphären beträgt. Wird nun der Hahn geschlossen und der abgeschraubte Ballon an einen warmen Ort, etwa in die Nähe des Ofens oder an eine von der Sonne beschienene Stelle gelegt, so werden die Wasserdämpfe im Innern nach einiger Zeit die der Temperatur entsprechende Spannkraft erlangt haben und dabei vollkommen durchsichtig erscheinen. Oeffnet man nun den Hahn, so wird Luft und Wasserdampf rasch dem Ballon entströmen und ein dichter Nebel den Ballon erfüllen.

Fig. 274.



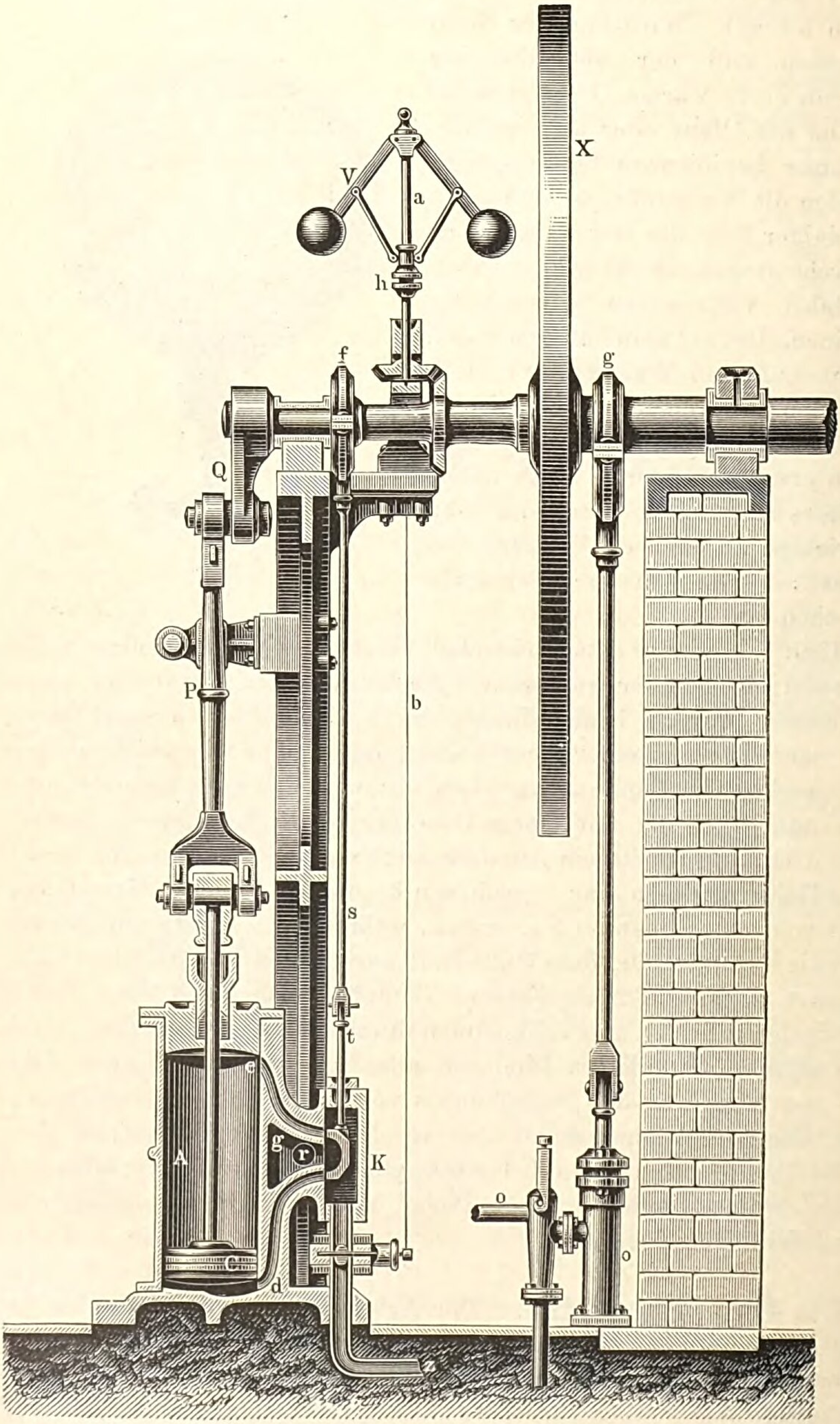
In etwas veränderter Form haben wir dieses Experiment bereits im §. 58 beschrieben, wo auch die Wirkung des Staubes auf die Wassercondensation besprochen ist.

Hirn hat einen entsprechenden Versuch in grossem Maassstabe angestellt: ein gerader kupferner Cylinder von 2 m Länge und 15 cm Durchmesser war an beiden Enden durch ebene Platten geschlossen, die in der Mitte mit einer 2 cm weiten, durch eine eingekittete Glasplatte geschlossene Oeffnung versehen waren. Dieser kupferne Cylinder wurde nun einerseits mit einem Dampfkessel in Verbindung gesetzt, während er andererseits ein Ausströmungsrohr trug, welches mit einem weiten Hahn versehen war. In diesen kupfernen Cylinder liess Hirn Dampf von hoher Spannung eintreten, während der Ausströmungshahn nur wenig geöffnet war, damit alle Luft ausströmen konnte. Der hochgespannte (z. B. fünf Atmosphären) Dampf, welcher auf diese Weise den Cylinder füllt, ist nun vollkommen durchsichtig, so dass man durch die erwähnten Glasplatten hindurch alle Gegenstände deutlich sieht. Wenn man aber nun den Dampfzufluss vom Kessel her vollständig absperrt, den Ausströmungshahn aber rasch vollständig öffnet, so dass sich der Dampf rasch bis auf 1 Atmosphäre Spannkraft expandirt, so bilden sich im Cylinder so dichte Nebel, dass sein Inhalt vollkommen undurchsichtig erscheint.

Die Dampfmaschine. Die Arbeitsleistung des Dampfes bei 131
seiner Ausdehnung wird bei einer der segensreichsten Erfindungen, die je gemacht wurde, ausgenutzt. Diese Erfindung ist die Dampfmaschine. Wir können hier über diesen Gegenstand nicht annähernd

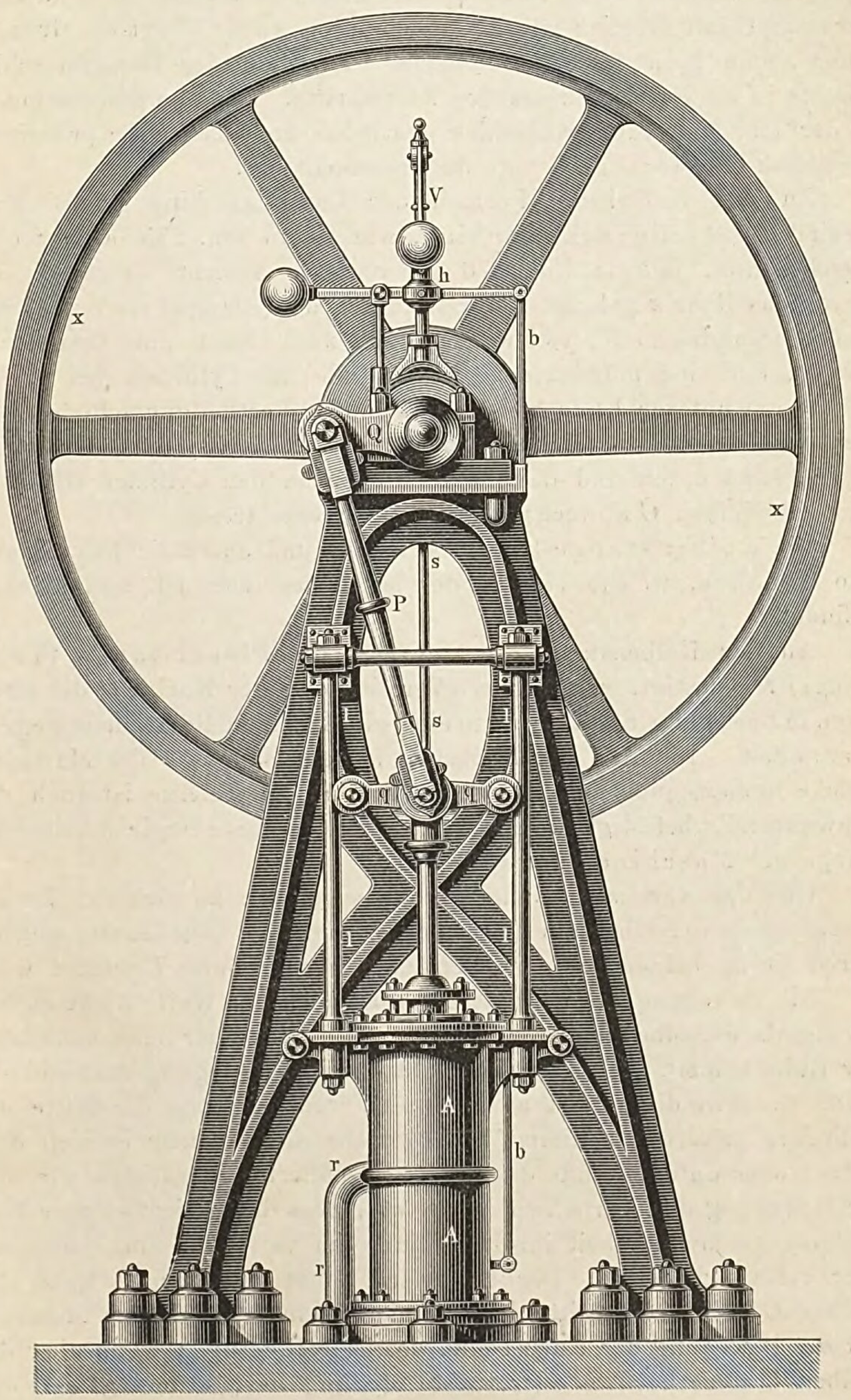
Erschöpfendes, sondern nur so viel mittheilen, als zum Verständniss derselben vom physikalischen Standpunkte aus unbedingt nöthig ist.

Fig. 275.



Schon seit 1788 wandte man in England die Dampfkraft zur Förderung der Grubenwasser in Bergwerken an; aber abgesehen davon,

Fig. 276.



dass die dazu verwendeten Maschinen Savary's und Newkomen's doch nur eine sehr beschränkte Anwendbarkeit hatten, war ihr Betrieb auch sehr kostspielig. Erst Watt gelang es, die Construction der Dampfmaschine so zu vervollkommnen, dass eine allgemeine Benutzung der Dampfkraft möglich wurde, und dadurch wurde Watt der Gründer einer neuen Aera für die Industrie. Der Bau der Dampfmaschine machte in kurzer Zeit ungeheure Fortschritte. Die Dampfmaschine ist in der That eine Mustermaschine geworden, an welcher die praktische Mechanik eine tüchtige Schule durchgemacht hat.

Zu den einfachsten Formen der Dampfmaschine gehört ohne Zweifel die Hochdruckmaschine, wie sie in Fig. 275 (a. v. S.) im Durchschnitt, und in Fig. 276 in vorderer Ansicht dargestellt ist. Durch das Rohr z gelangt der Dampf aus dem Dampfkessel zunächst in den Dampfraum K, von welchem aus zwei Canäle zum Cylinder A führen; der eine mündet am oberen Ende des Cylinders bei e, der andere am unteren Ende bei d. Durch den Vertheilungsschieber, den wir alsbald näher betrachten wollen, wird bewirkt, dass der Dampf abwechselnd unten und dann wieder oben in den Cylinder einströmt und den Kolben C abwechselnd auf und nieder treibt.

Die Kolbenstange bewegt sich luft- und dampfdicht durch eine Stopfbüchse, welche sich in der Mitte des oberen Cylinderdeckels befindet.

An der Kolbenstange ist zunächst die Pleuelstange (Treibstange) P befestigt, welche durch Vermittelung der Kurbel Q die alternirende Bewegung des Kolbens in eine gleichförmige Rotationsbewegung verwandelt. Die Axe der Kurbel Q ist die Hauptaxe der Maschine, welche in Bewegung gesetzt werden soll; an dieser Axe ist auch das Schwungrad x befestigt, welches dazu dient, kleinere Ungleichheiten im Gange der Maschine auszugleichen.

Um den verticalen Gang der Kolbenstange zu sichern, ist am oberen Ende derselben ein Querstück q, Fig. 276, angebracht, welches durch die zu beiden Seiten stehenden eisernen Säulen l geführt wird.

Die Bewegung des Kolbens C ist begreiflicher Weise nicht gleichförmig, da derselbe am oberen und unteren Ende seiner Bahn momentan zur Ruhe kommt, um dann die Richtung seiner Bewegung umzukehren. Seine Geschwindigkeit ist am grössten, wenn er eben die Mitte des Cylinders passirt; sie nimmt um so mehr ab, je mehr er sich dem oberen oder unteren Ende des Cylinders nähert. Betrachten wir nun die Bewegung der Kurbel, so finden wir, dass bei gleichförmiger Umdrehungsgeschwindigkeit ihre Bewegung im verticalen Sinne dennoch sehr veränderlich ist. Der Kurbelarm steht wagerecht, wenn der Kolben C sich in der Mitte des Cylinders befindet, in diesem Momente hat die Bewegung der Kurbel eine verticale Richtung; wenn aber der Kolben C seine höchste oder tiefste Stellung hat, so bewegt sich die Kurbel in horizontaler Richtung. Der verticale Antheil der Kurbel-

bewegung ist der Bewegung des Kolbens ganz gleich; in dem Maasse, in welchem die Kurbelbewegung mehr horizontal wird, nimmt die Geschwindigkeit des Kolbens ab, ohne dass dadurch eine Verminderung in der Umdrehungsgeschwindigkeit der Kurbel erfolgte.

Der Durchmesser der Kurbelbahn ist begreiflicherweise der Höhe des Cylinders, die Dicke des Kolbens abgerechnet, gleich; die Länge des Kurbelarmes ist demnach der halben Hubhöhe des Kolbens gleich.

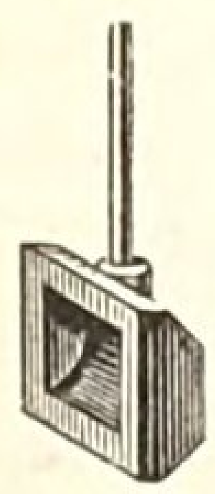
Das Schwungrad *x* dient dazu, die Bewegung der Maschine gleichförmig zu erhalten. Wenn auch der Druck des Dampfes auf den Kolben ganz unveränderlich wäre, so würde er doch nicht bei allen Stellungen der Kurbel gleichviel zu deren Umdrehung beitragen können. In der That kann man den Druck, welcher durch die Treibstange *P* auf die Kurbel wirkt, in zwei zu einander rechtwinklige Kräfte zerlegt denken, die eine, in der Richtung der Kurbel selbst als Druck auf die Axe wirkend, trägt nichts zur Umdrehung bei, welche ganz allein durch die andere, tangential zur Kurbelbahn wirkende Seitenkraft hervorgebracht wird. Die Grösse dieser beiden Kräfte ändert sich aber in jedem Momente. Wenn der Kurbelarm vertical steht, wirkt jeder Druck, welcher vom Kolben ausgeht, einzig und allein als Druck auf die Kurbelaxe. Wenn in dieser Stellung die Maschine stillstände, so würde der grösste Druck auf den Kolben sie nicht in Bewegung setzen können; dass also die Maschine, indem sie in diese Stellung kommt, nicht absolut stillstehen bleibt, rührt einzig und allein daher, dass die einzelnen Maschinentheile vermöge ihrer Trägheit ihre Bewegung fortsetzen, gerade so wie ein Pendel, wenn es in der Ruhelage ankommt, doch vermöge seiner Trägheit die Bewegung fortsetzt.

Ueberhaupt wird der Lauf der Maschine eine Beschleunigung erfahren, während der Kolben sich in der Nähe der Mitte des Cylinders bewegt; dagegen tritt eine Verzögerung im Laufe der Maschine ein, wenn sich der Kolben nahe am oberen oder unteren Ende des Cylinders befindet; diese Ungleichförmigkeiten werden aber durch das Schwungrad um so mehr ausgeglichen, je grösser die Masse und der Halbmesser desselben ist.

Betrachten wir nun die Steuerung der Maschine, d. h. die Vorrichtung, durch welche bewirkt wird, dass der aus dem Kessel kommende Dampf, welcher bei diesen Maschinen eine Spannkraft von 4 bis 8 Atmosphären erreicht, abwechselnd unten und dann wieder oben in den Cylinder eintritt. In der dem Cylinder zugekehrten Wand des Dampfraumes *K* befinden sich drei Oeffnungen, von denen die eine mit dem oberen, die andere mit dem unteren Theile des Cylinders in Verbindung steht, während die mittlere zu einer Höhlung *g*, Fig. 275, führt, aus welcher der verbrauchte Dampf durch das Rohr *r* in die freie Luft gelangt. Vor diesen Oeffnungen bewegt sich nun der Vertheilungsschieber, dessen Einrichtung aus Fig. 277 (a. f. S.) näher zu ersehen ist. In der Stellung, wie sie Fig. 275 zeigt, sind beide Canäle

durch den Schieber verschlossen, es strömt gar kein Dampf in den Cylinder, denn es ist ja dies der Moment, in welchem der Kolben gerade seine tiefste Stellung hat, in welchem die Maschine im sogenannten todten Punkte angelangt ist. In dem Maasse aber, als der Kolben steigt, wird auch der Schieber gehoben; er erreicht seine höchste Stellung, wenn der aufsteigende Kolben gerade die Mitte des Cylinders erreicht, also seine grösste Geschwindigkeit erlangt hat. In diesem Momente ist die untere Oeffnung ganz frei, Fig. 278, so dass der Dampf mit voller Kraft in den unteren Theil des Cylinders einströmen kann, während der verbrauchte Dampf aus dem oberen Theile des Cylinders durch den Canal *e* und die Höhlung des Schiebers nach *g* gelangt und von da durch *r* (in Fig. 278 u. 279 steht *a* an der Stelle von *r*) entweicht.

Fig. 277.



Nähert sich der Kolben mit abnehmender Geschwindigkeit dem oberen Ende des Cylinders, so geht der Schieber allmälig wieder nieder, um alle Oeffnungen in dem Augenblicke zu schliessen, in welchem der Kolben das oberste Ende seiner Bahn erreicht. Während darauf der Kolben wieder niedergeht, fährt auch die niedergehende Bewegung des Schiebers noch fort, bis der Kolben wieder in der Mitte des Cylinders angekommen ist, wo dann die obere Oeffnung ganz frei ist, Fig. 279, und der Dampf aus der unteren Hälfte des Cylinders durch die Höhlung des Schiebers entweicht.

Fig. 278.

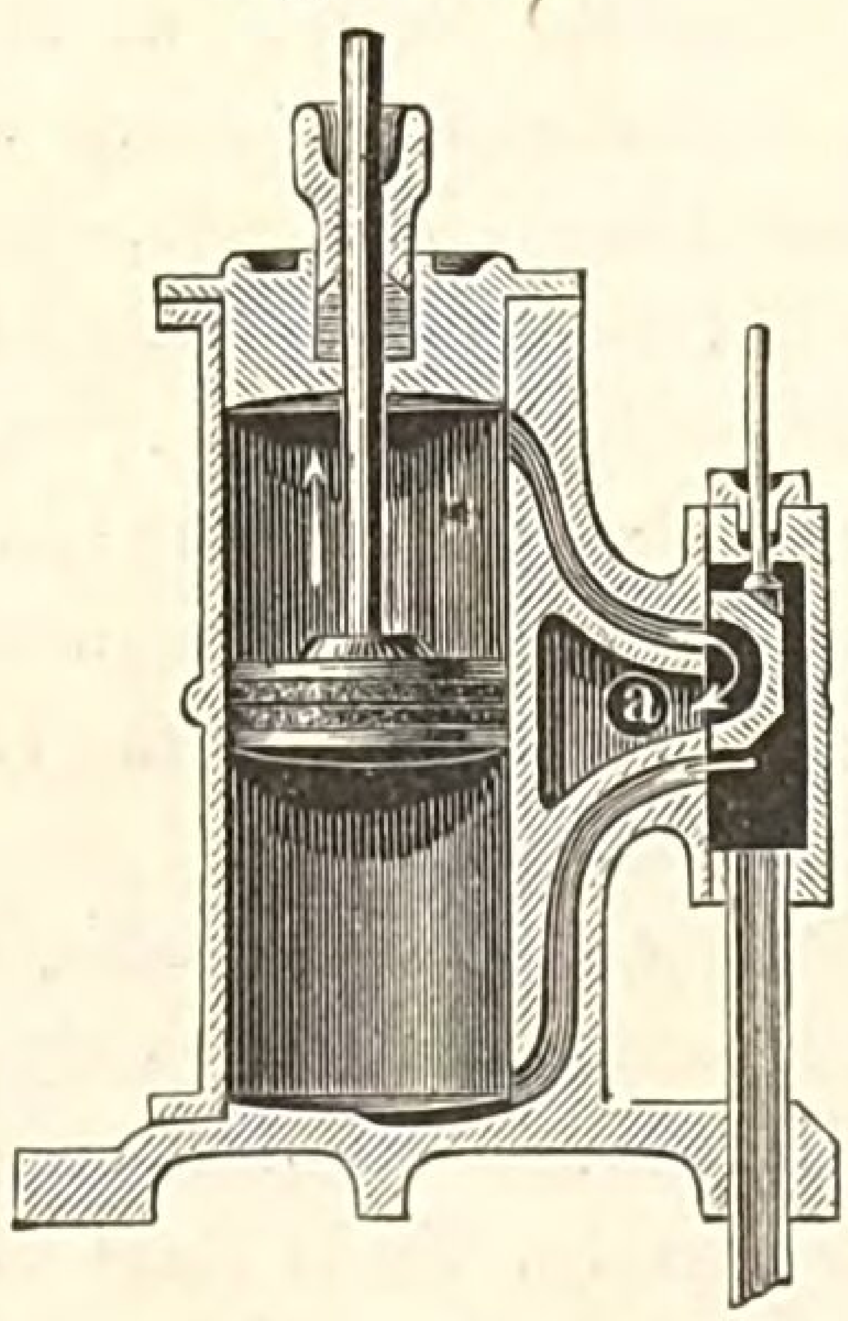
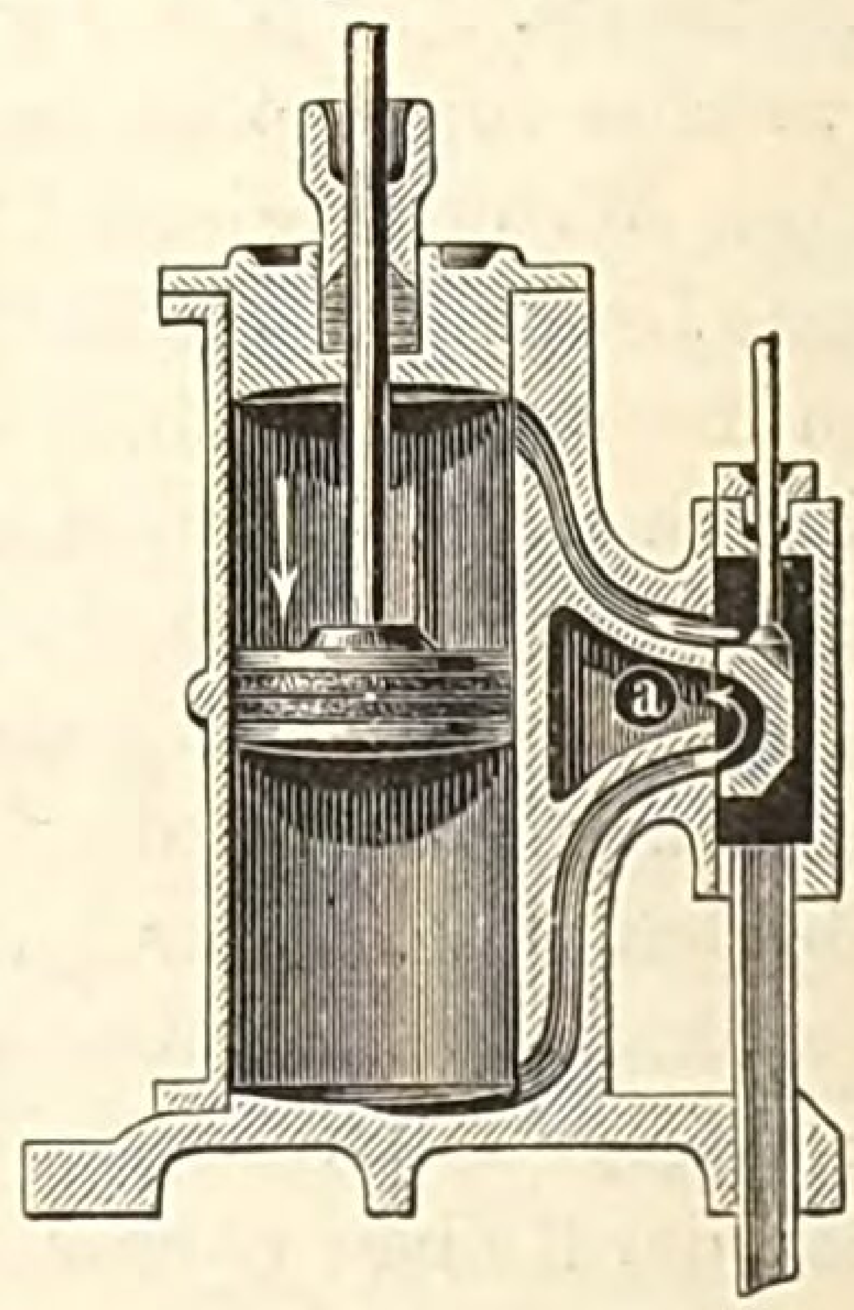


Fig. 279.



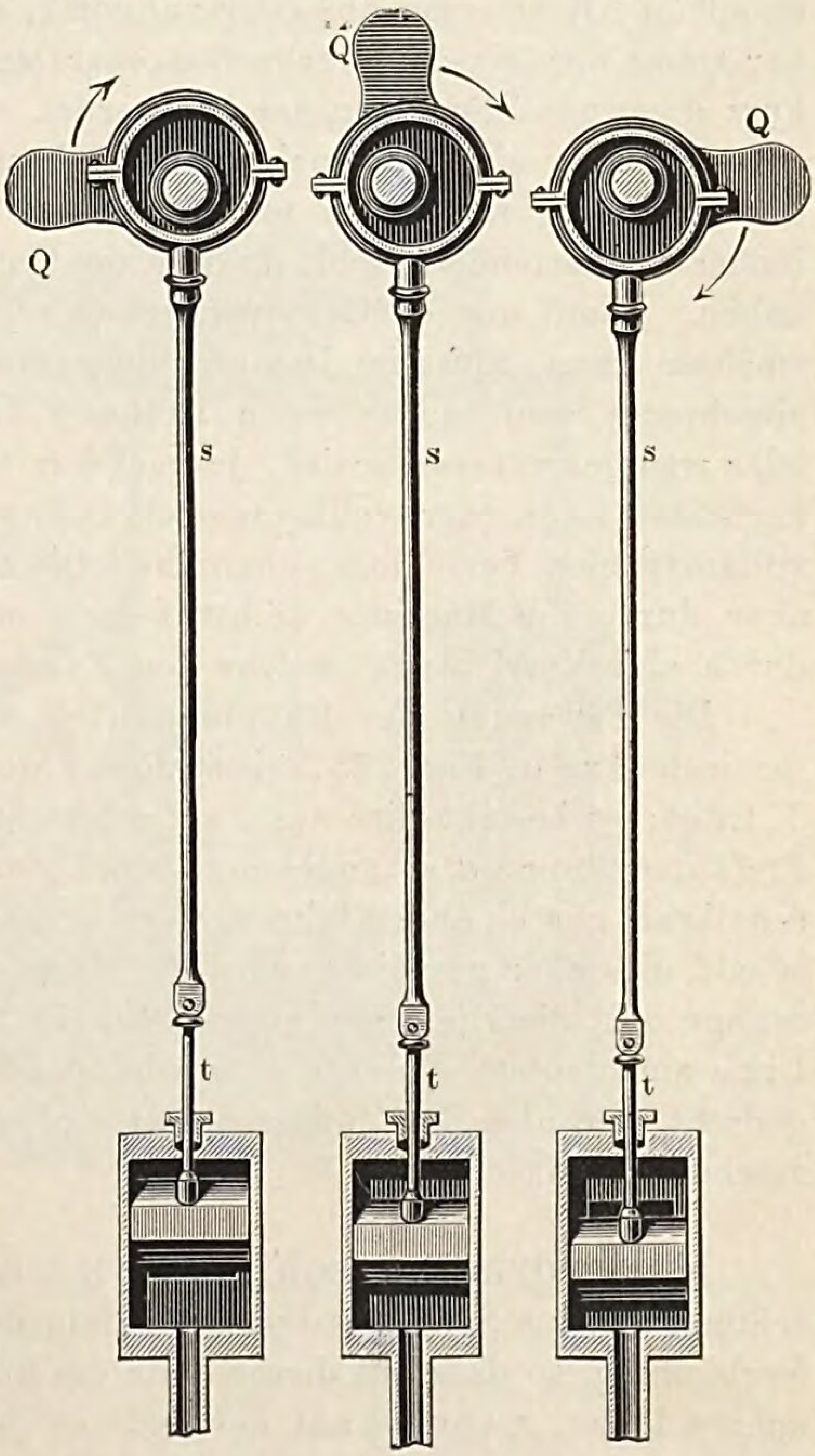
Die eben betrachtete Bewegung des Vertheilungsschiebers muss natürlich durch die Maschine selbst bewerkstelligt werden, und zwar geschieht dies durch die excentrische Scheibe *f*, die wir in Fig. 275 von der Seite sehen. Die Fig. 280, 281 und 282 zeigen dieselbe von vorn gesehen in drei Hauptstellungen.

Die excentrische Scheibe ist eine kreisförmige Scheibe, die an der Hauptaxe der Maschine befestigt ist, deren Mittelpunkt aber nicht mit

dem Mittelpunkte der Axe zusammenfällt, so dass bei jeder Umdrehung der Axe der Mittelpunkt der excentrischen Scheibe einen kleinen Kreis zu beschreiben hat, dessen Durchmesser der Bahn gleich ist, welche der Schieber bei seiner auf- und niedergehenden Bewegung zurücklegt.

Um den Umfang dieser Scheibe ist ein Ring gelegt, an welchem die Stange *s* befestigt ist; an der Stange *s* hängt nun wieder mittelst eines Gelenkes die Schieberstange *t*, und so ist klar, dass der Schieber aufwärts gezogen wird, während der Mittelpunkt der excentrischen Scheibe durch die Umdrehung der Axe aus seiner tiefsten in seine höchste Stellung gelangt, dass umgekehrt der Schieber niedergedrückt wird, während der Mittelpunkt der excentrischen Scheibe auf der anderen Hälfte seiner Bahn niedergeht.

Fig. 280. Fig. 281. Fig. 282.



Da der Dampf unten voll einströmen muss, wenn der Kolben in aufgehender Bewegung die Mitte des Cylinders passirt, so muss der Mittelpunkt der excentrischen Scheibe seinen höchsten Stand einnehmen, wenn der Kurbelarm eben wagerecht steht, Fig. 280. Gelangt der Kurbelarm in seine höchste Stellung, so dass er vertical nach oben gerichtet ist, so steht jetzt der Mittelpunkt der excentrischen Scheibe in gleicher Höhe mit dem Mittelpunkte der Axe, der Schieber befindet sich gerade in der Mitte seiner Bahn und verschliesst alle Oeffnungen, Fig. 281. Wenn der Kolben, nach unten gehend, die Mitte des Cylinders passirt, so steht die Kurbel wieder wagerecht und die excentrische Scheibe nimmt ihre tiefste Stellung ein, damit der Dampf frei durch die obere Oeffnung einströmen könne, Fig. 282.

Um die Maschine im Gange zu halten, muss im Kessel fortwährend Wasser verdampft werden; es ist also klar, dass in gleichem Maasse

dem Kessel wieder frisches Wasser zugeführt werden muss, wenn der Gang der Maschine keine Störungen erleiden soll. Dies geschieht nun durch die Druckpumpe *o*, Fig. 275, deren Kolben durch die excentrische Scheibe *g* bewegt wird. Die innere Einrichtung einer solchen Druckpumpe *o* haben wir bereits auf S. 470 des ersten Bandes kennen gelernt.

Wenn die zu verrichtende Arbeit, der zu überwindende Widerstand im Allgemeinen ab- oder zunimmt, so ist die Folge davon, dass der Gang der Maschine schneller oder langsamer wird. Momentane, kurz dauernde Störungen der Art werden schon durch das Schwungrad ausgeglichen; eine allgemeine Verminderung des Widerstandes und der Last aber würde bei unverändertem Zuflusse des Dampfes eine immer zunehmende Beschleunigung des Ganges der Maschine zur Folge haben. Damit nun die Geschwindigkeit nicht über eine gewisse Grenze wachsen kann, muss im Dampfzuflussrohre eine Klappe, Drosselventil, angebracht sein, durch deren Drehung dem Dampfe der Weg mehr oder weniger versperrt wird, je nachdem sie mehr und mehr aus der verticalen Lage (der vollkommenen Oeffnung) in die horizontale (den vollkommenen Verschluss) übergeht. Die Drehung dieser Klappe muss aber durch die Maschine selbst besorgt werden, und dies geschieht durch eine Vorrichtung, welche den Namen Regulator führt.

Die Bewegung der Hauptaxe wird durch Winkelräder auf eine verticale Axe *a*, Fig. 275, übertragen, welche das conische Pendel *V* trägt; es besteht dies aus zwei schweren Kugeln, die an das obere Ende der Stange *a* so angehängt sind, dass sie vermöge ihrer Centrifugalkraft aus einander fahren, wenn die Axe *a* rasch umgedreht wird; sobald dies aber geschieht, wird die Hülse *h* gehoben und dadurch die Stange *b* in die Höhe gezogen (in Fig. 275 ist dieselbe nur durch eine Linie angedeutet), dadurch aber wird das Drosselventil *n* um seine Axe gedreht und also der Zufluss des Dampfes um so mehr gehemmt, je rascher die Maschine läuft.

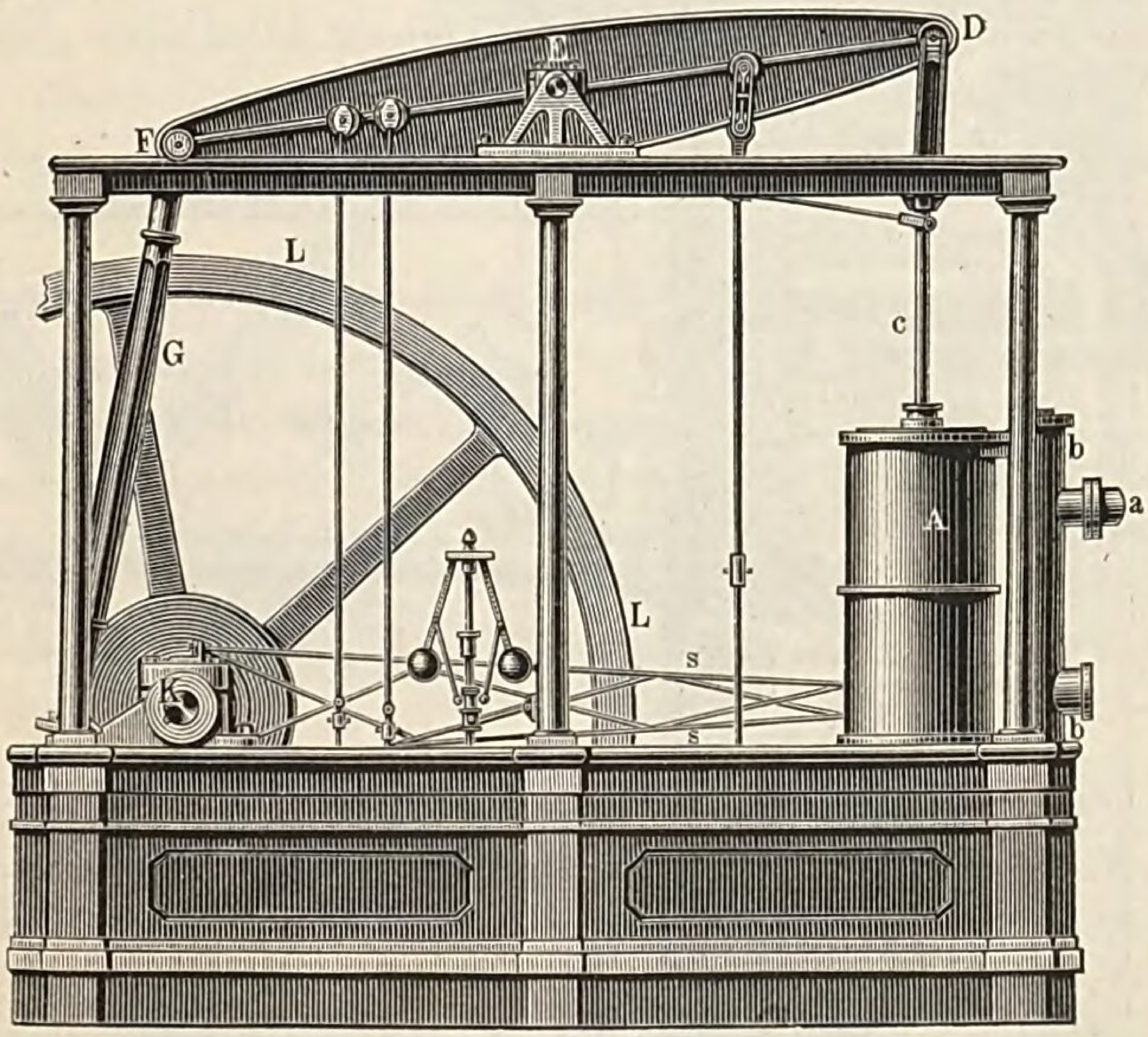
132 **Niederdruckmaschinen.** Bei den eben besprochenen Maschinen ist eine Seite des Cylinders mit der atmosphärischen Luft in Verbindung, so dass auf dieser Seite des Kolbens der Druck der Atmosphäre lastet, während auf der anderen Seite der Druck des Dampfes wirkt; es ist klar, dass hier der Dampfdruck ein bedeutender sein muss, da ja ein Theil desselben noch zur Ueberwindung des Luftdruckes verwandt wird und nur der Rest der Bewegung zu gute kommt. Solche Maschinen heissen Hochdruckmaschinen, weil in ihnen Dampf von hoher Spannung in Anwendung kommt.

Soll nun aber die Maschine durch Dampf von geringer Spannkraft (von niederem Druck) getrieben werden, so darf man auf der anderen Seite des Kolbens nicht die atmosphärische Luft drücken lassen, sondern man muss einen verdünnten Raum erzeugen, was dadurch

geschieht, dass man die verbrauchten Dämpfe nicht in die freie Luft ausströmen lässt, sondern dass man sie zu einem Behälter hinleitet, in welchem sie durch Einspritzen von kaltem Wasser verdichtet werden. Dieser Verdichtungsraum heisst der Condensator, und Dampfmaschinen, welche, mit einem Condensator versehen, durch Dämpfe von geringer Spannkraft getrieben werden können, heissen Niederdruckmaschinen.

Watt's Maschinen waren Niederdruckmaschinen. Fig. 283 stellt eine Totalansicht, Fig. 284 (a. f. S.) stellt den Durchschnitt des unteren Theiles der Maschine dar. Der Vertheilungsschieber hat hier eine

Fig. 283.



etwas andere Einrichtung als der früher betrachtete. Der verbrauchte Dampf strömt durch den Canal *d*, Fig. 284, nach dem Condensator *e*, in welchem die Verdichtung der Dämpfe durch fortwährend eingespritztes Wasser bewirkt wird. Das durch Einspritzen und durch Verdichtung der Dämpfe im Condensator sich sammelnde Wasser wird durch eine besondere Pumpe *h* fortgeschafft, welche die Condensatorpumpe oder auch die Luftpumpe heisst, weil sie ausser dem Wasser auch die Luft fortschafft, welche sich im Kessel beim Kochen des Wassers entbindet und mit den Dämpfen durch die Maschine geht.

Bei der Watt'schen Maschine wird die Bewegung der Kolbenstange zunächst auf einen zweiarmigen Hebel, den Balancier *DF*, Fig. 283, übertragen, an dessen anderem Ende die Pleuelstange *G* befestigt ist, welche die Umdrehung der Kurbel bewirkt.

Auch hier geschieht die Führung des Schiebers durch eine excentrische Scheibe, und der Regulator dieser Maschine wirkt ganz in ähnlicher Weise, wie bei der Hochdruckmaschine.

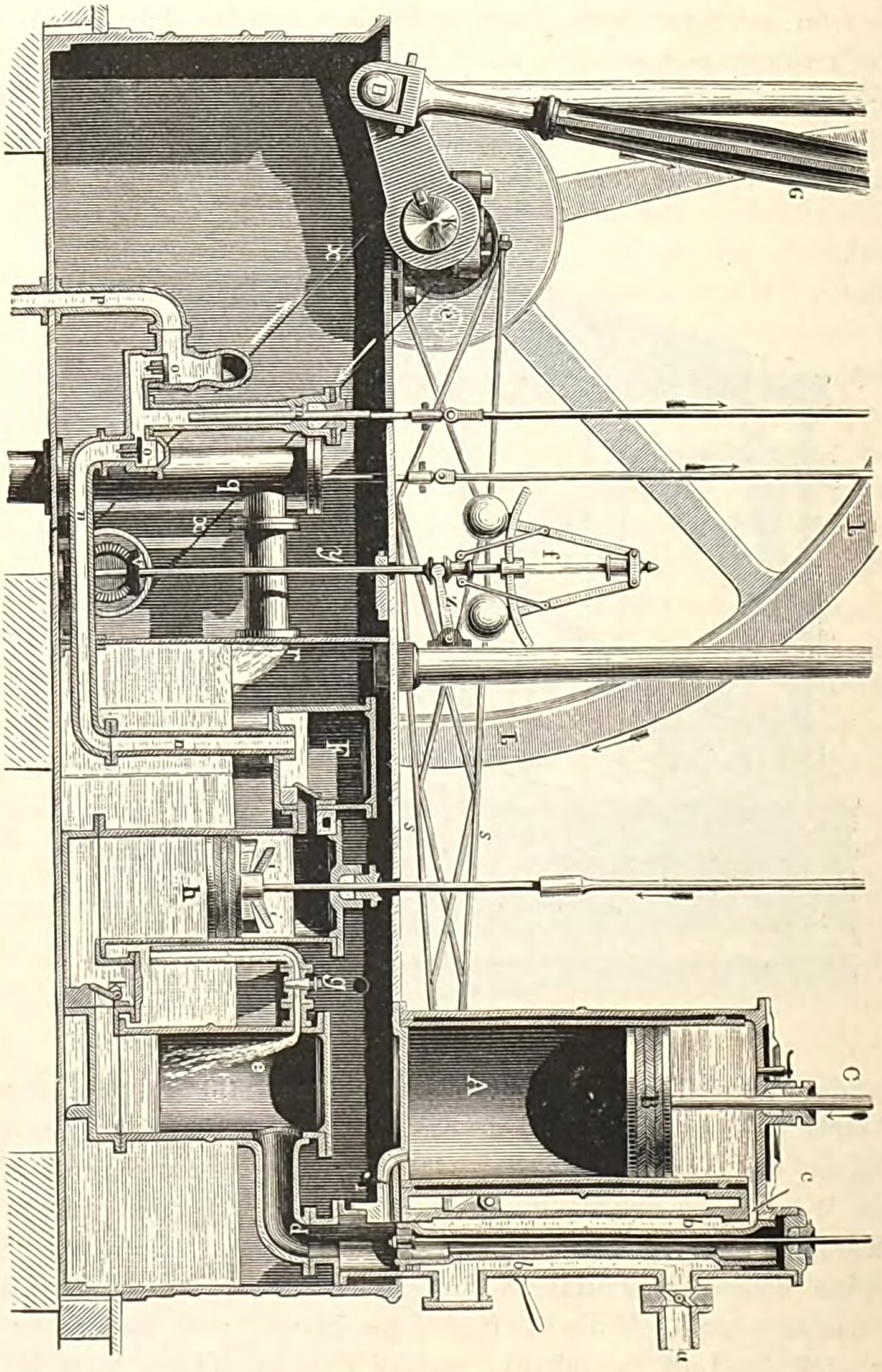


Fig. 284.

Die Niederdruckmaschine wird nur dort angewendet, wo kaltes Wasser in grosser Menge zugeführt werden kann, also insbesondere bei stehenden und bei Dampfschiffsmaschinen; dagegen werden auf den Locomotiven nur Hochdruckmaschinen benutzt.

Berechnung des Effects der Dampfmaschinen. Es bezeichne 133

p die in Atmosphären ausgedrückte Spannkraft des Dampfes im Cylinder, von welcher wir annehmen wollen, dass sie der Spannkraft des Dampfes im Kessel gleich sei,

Q den Querschnitt des Kolbens in Quadratcentimetern,

L die Länge des Kolbenhubes in Decimetern, so ist

der wirksame Druck des Dampfes im Cylinder gegen 1 Quadratdecimeter

$$103{,}3\ p \text{ Kilogramm,}$$

der wirksame Druck gegen den ganzen Kolben

$$103{,}3\ p\ Q \text{ Kilogramm,}$$

die Arbeit, welche bei einem Kolbenhube entwickelt wird,

$$10{,}33\ P\,.\,Q\,.\,L \text{ Meterkilogramm.}$$

Demnach ergiebt sich für die Arbeit E, welche bei n Kolbenhuben entwickelt wird,

$$E = 10{,}33\ p\,.\,n\,.\,QL \text{ Meterkilogramm} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

Das vom Kolben beschriebene Volum ist für einen Kolbenhub gleich QL, für n Kolbenhube also gleich $n\,QL$ Cubikdecimeter.

Macht nun der Kolben n Hube, während 1 kg Dampf verbraucht wird, so ist der vom Kolben unterdessen beschriebene Raum $n\,QL$ gleich dem Volum V, welches 1 kg gesättigten Wasserdampfes von der Spannkraft p einnimmt, d. h. es ist

$$V = n\,QL.$$

Setzen wir V für das Product $n\,QL$ in Gleichung 1), so kommt

$$E = 10{,}33\ p\,.\,V \text{ Meterkilogramm} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 2)$$

Dieser Werth von E ist die volle Arbeit, welche 1 kg Wasserdampf, in der angedeuteten Weise in einer Dampfmaschine verwendet, zu leisten im Stande ist.

Nach den Angaben in §. 57, S. 254 ist das Product:

10,33 $p\,V$ für	1	Atmosphäre	Spannkraft gleich	17 364
„	4	„	„ „	19 627
„	10	„	„ „	21 383

Nehmen wir an, dass eine Zeit von t Secunden nöthig sei, um im Kessel einer Dampfmaschine 1 kg Wasser zu verdampfen, so ist die in einer Secunde geleistete mechanische Arbeit

$$e = \frac{E}{t} = \frac{10{,}33\,p\,V}{t}.$$

Da man für die Arbeit einer Pferdekraft 75 mkg in einer Secunde annimmt, so muss für eine Dampfmaschine, deren Arbeit gleich der einer Pferdekraft sein soll, $e = 75$ mkg, oder

$$\frac{10,33\,p\,V}{t} = 75$$

$$t = \frac{10,33\,p\,V}{75}$$

sein. Für $p = 4$ Atmosphären erhalten wir also

$$t = \frac{19,627}{75} = 261'',$$

d. h. eine Dampfmaschine, welche bei einem Dampfdrucke von 4 Atmosphären die Arbeit einer Pferdekraft leisten soll, wird 1 kg Wasserdampf in 261 Secunden oder nahezu $13^1/_2$ kg Wasserdampf in einer Stunde consumiren.

Bei geringer Spannkraft des Dampfes wird zur Erzeugung einer Pferdekraft etwas mehr, bei höherer Spannkraft wird etwas weniger als $13^1/_2$ kg Wasserdampf pro Stunde nöthig sein.

Ein Theil der oben mit E bezeichneten, durch den Wasserdampf in einer Dampfmaschine geleisteten Arbeit wird verwendet, um den auf der anderen Seite des Kolbens lastenden Druck (bei Hochdruckmaschinen den Druck der Atmosphäre, bei Niederdruckmaschinen einen aliquoten Theil des Atmosphärendruckes) zu bewältigen, ein anderer Theil wird durch Ueberwindung von Reibungswiderständen etc. consumirt. Wie gross der zu nutzbarer Verwendung übrig bleibende Theil von E ist, hängt von der mehr oder minder zweckmässigen Construction der Maschine ab. Im Durchschnitt wird die nutzbar verwendbare Arbeit der Dampfmaschinen nicht viel mehr als $\frac{E}{2}$ betragen.

Einen grossen Vortheil hat man bei den Hochdruckmaschinen durch Anwendung der Expansion des Dampfes im Cylinder erlangt, welche dadurch hervorgebracht wird, dass der Dampfzufluss abgesperrt wird, wenn der Kolben erst einen Theil seines Weges, etwa $^1/_2$, $^1/_3$ etc. zurückgelegt hat. Dass durch Anwendung des Expansionsprincips bei gleichem Dampfverbrauche ein grösserer Effect hervorgebracht wird, lässt sich durch folgende einfache Betrachtung einsehen.

In einen Dampfcylinder ströme während des ganzen Kolbenhubes, wie dies bei gewöhnlichen Maschinen der Fall ist, Dampf ein, dessen Spannkraft wir zu 2 Atmosphären annehmen wollen, so ist am Ende des Kolbenhubes der ganze Cylinder mit Dampf von 2 Atmosphären Spannkraft gefüllt, und während dieses Kolbenhubes ist ein mechanischer Effect hervorgebracht worden, den wir mit E bezeichnen wollen.

Liesse man nun in denselben Cylinder Dampf von doppelter, also von 4 Atmosphären Spannkraft eintreten, so würde der Druck gegen den Kolben doppelt so gross sein, und der mechanische Effect E würde schon hervorgebracht worden sein, wenn der Kolben erst den halben Hub vollendet hat, wenn er in der Mitte des Cylinders angekommen

ist. Wird nun in diesem Momente der fernere Zufluss des Dampfes in den Cylinder abgesperrt, so wird der Kolben die übrige Hälfte seines Weges fortsetzen, während der Druck, der ihn treibt, nach und nach ungefähr bis zur Hälfte abnimmt, denn wenn er am Ende seiner Bahn ankommt, so ist die Spannkraft des Dampfes noch 2 Atmosphären.

Da schon während der ersten Hälfte des Kolbenhubes der mechanische Effect E hervorgebracht worden ist, so ist der ganze Effect, welchen der Dampf während der zweiten Hälfte des Kolbenhubes hervorbringt, während er sich also so ausdehnt, dass seine Spannkraft von 4 Atmosphären bis zu 2 Atmosphären abnimmt, als Gewinn zu betrachten; denn die Quantität des Dampfes, welche am Ende des Kolbenhubes den Cylinder erfüllt, ist ebenso gross, als ob während des ganzen Kolbenhubes Dampf von 2 Atmosphären Spannkraft eingeströmt wäre.

Die verschiedenen Vorrichtungen, durch welche eine rechtzeitige Absperrung des Dampfes in den Expansionsmaschinen bewirkt wird, können wir hier nicht näher betrachten.

Die Theorie der Dampfmaschinen, deren Elemente wir eben entwickelt haben, ist von Poncelet und Morin aufgestellt worden. Nach ihr nimmt man an, dass die Spannkraft des Dampfes im Cylinder gleich der im Kessel sei, was entschieden unrichtig ist, wie Pambour gezeigt hat. Dichtigkeit und Spannkraft des Dampfes im Cylinder sind stets geringer als im Kessel, und in Folge dessen ist der Effect der Dampfmaschine kleiner, als man ihn nach der Poncelet-Morin'schen Theorie erwarten sollte. Dieser Unterschied ist vorzugsweise bei solchen Maschinen merklich, welche mit Expansion wirken, weil nach der älteren Theorie angenommen wird, dass sich der Dampf nach der Absperrung einfach nach dem Mariotte'schen Gesetze ausdehne, was, wie wir im §. 129 gezeigt haben, nicht der Fall ist. Aus diesen Gründen kann auch die hier angegebene Rechnungsweise nur angenähert richtige Resultate liefern.

Theorie der Schmelzpunktsänderung durch Druck. 134

Im §. 39 haben wir Versuche beschrieben, welche beweisen, dass der Schmelzpunkt der Körper von dem auf ihnen lastenden Drucke abhängig ist, und zwar, dass er durch Drucksteigerung erniedrigt wird, wenn beim Schmelzen das Volum abnimmt, wie z. B. beim Eis, dass er dagegen den Schmelzpunkt bei höherem Drucke in die Höhe rückt, wenn der Körper im geschmolzenen Zustande ein grösseres Volum hat als im festen, wie z. B. beim Paraffin. Es wurde daselbst bereits angedeutet, dass dieses Verhalten zuerst von James Thomson und von Clausius theoretisch vorherbestimmt und dann von William Thomson, Mousson, Bunsen, Hopkins experimentell bestätigt wurde.

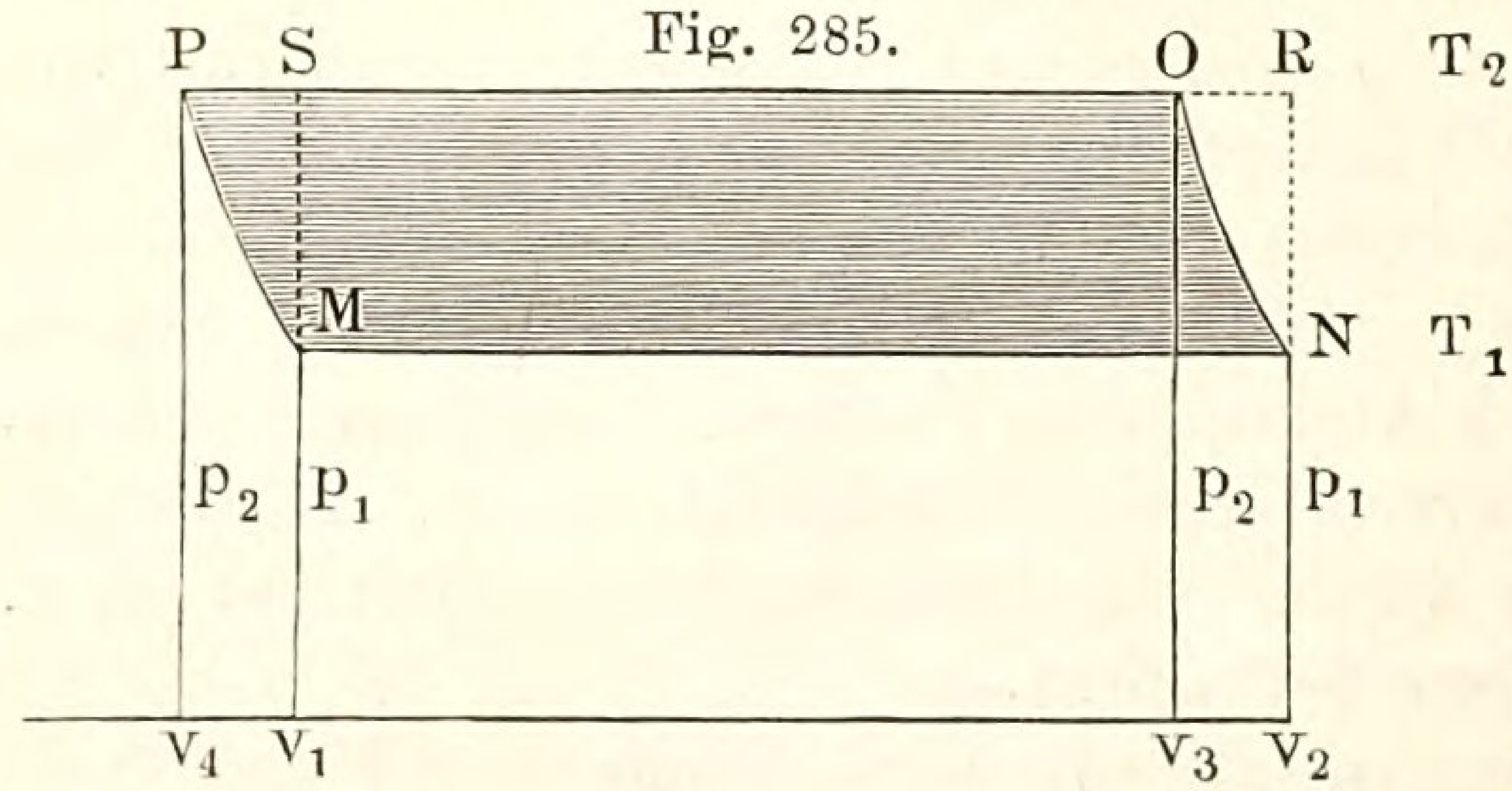
Die theoretische Erklärung beruht auf dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und kann aus der Betrachtung eines umkehrbaren Kreisprocesses auf folgende Weise abgeleitet werden.

Ein Gemenge von Eis und Wasser habe das Anfangsvolum v_1,
der Druck, unter welchem derselbe im Anfange steht, sei p_1,
die absolute Temperatur desselben sei T_1.

Nun denken wir uns folgende vier Vorgänge, welche in der Fig. 285 graphisch dargestellt sind, ausgeführt:

I. Das Gemenge wird in Berührung gebracht mit einem Körper A, dessen Temperatur unendlich wenig unter T_1 steht, und damit so lange in Berührung gelassen, bis durch Entziehung der Wärmemenge Q_1 1 kg Wasser in Eis verwandelt ist, wobei unter constantem Drucke und constanter Temperatur das Volum von v_1 auf v_2 steigt (Strecke MN).

Fig. 285.



II. Das Gemenge wird adiabatisch comprimirt, so dass der Druck von p_1 auf p_2 steigt (Curve NO). Dabei wird eine kleine Menge Eis in Wasser verwandelt, das Volum von v_2 auf v_3 vermindert und durch den Verbrauch von Schmelzwärme die Temperatur von T_1 auf T_2 herabgesetzt.

III. Das Gemenge wird in Berührung mit einem Körper B gebracht, dessen Temperatur unendlich wenig über T_2 steht, bis durch Aufnahme der Wärmemenge Q_2 so viel Eis geschmolzen ist, dass das Volum v_3 auf das Volum v_4 sich verkleinert hat (Strecke OP). Dabei muss man v_4 so wählen, dass durch den nun folgenden Vorgang IV. der Anfangszustand wieder hergestellt wird.

IV. Jetzt wird noch der Druck p_2 adiabatisch auf p_1 vermindert (Curve PM), es entsteht wieder etwas Eis, das Volum wird v_1, die Temperatur steigt auf T_1.

Auf diese Weise ist ein geschlossener Kreisprocess durchgemacht, welcher auch umkehrbar ist. Die Wärmemenge $Q_1 - Q_2$ ist gewonnen, dafür die Arbeit $L = \frac{Q_1 - Q_2}{A}$ aufgewendet.

Nach §. 123, S. 526 gilt nun für einen umkehrbaren geschlossenen Kreisprocess:

$$Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2,$$

also auch

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

woraus

$$T_1 - T_2 = T_1 \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 A . L}{Q_1}.$$

Aus der Fig. 285 ersieht man, dass die Arbeit L gegeben ist durch die Fläche $MNOP$, welche wir näherungsweise gleich setzen können der Fläche $MNRS$, daraus folgt:

$$L = (v_2 - v_1)(p_2 - p_1),$$

dann:

$$T_1 - T_2 = \frac{T_1 A}{Q_1}(v_2 - v_1)(p_2 - p_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Nehmen wir als Längeneinheit das Decimeter, als Masseneinheit das Kilogramm, als Anfangsdruck p_1 den Normaldruck von 1 Atmosphäre = 103 kg pro Quadratdecimeter, als Enddruck 2 Atmosphären, und setzen wir $v_2 - v_1 = 0{,}09$ cbdm, $Q_1 = 80$ kg-Calorien

$$A = \frac{1}{J} = \frac{1}{426},$$

so erhält man durch Substitution in 1):

$$T_1 - T_2 = \frac{272{,}6 \, . \, 0{,}09 \, . \, 103}{80 \; . \; 426} = 0{,}074 \text{ Grade Celsius}$$

als Schmelzpunktserniedrigung des Eises für eine Atmosphäre Drucksteigerung. Der directe Versuch ergab die Werthe 0,0073 und 0,0076, womit obige Theorie glänzend bestätigt wird.

Wir wollen hier noch erwähnen, dass Kirchhoff auf analoge Weise auch die Wärmemengen berechnet hat, welche bei der Absorption von Gasen, bei der Auflösung von Salzen, der Mischung oder Verdünnung von Lösungen, z. B. bei Hydratation von Schwefelsäure, entwickelt resp. absorbirt werden. Die Ausführung dieser Rechnungen stützt sich auf die Kenntniss der Dampftensionen dieser Flüssigkeiten. Auch auf die Wärmeentwickelung bei Aufnahme von Krystallwasser und auf Zersetzungserscheinungen wurden diese Rechnungen ausgedehnt. (Man sehe hierüber Rühlmann, Handbuch der mechanischen Wärmetheorie, Bd. I, S. 751 bis 790.)

Sechstes Capitel.

Das Wesen der Wärme.

135 **Hypothesen über das Wesen der Wärme.** Alles bisher in der Wärmelehre Vorgetragene ist rein thatsächlichen Inhalts und unabhängig von jeder Hypothese über das Wesen der Wärme. In diesem Capitel behandeln wir solche Hypothesen. Was wir über den Werth der Hypothesen in der Physik überhaupt im §. 5 des ersten Bandes gesagt haben, gilt auch hier. Die Hypothese ist gefahrlos und nützlich, wenn wir nie vergessen, dass sie eben nur Hypothese ist und ihre Aussprüche stets von den Thatsachen getrennt halten.

Die ältere Hypothese über die Wärme, welche noch bis ins 19. Jahrhundert hinein festgehalten wurde und Vertheidiger fand, war die, dass die Wärme ein unwägbarer Stoff, eine Art Fluidum sei, welcher Stoff sich mit der wägbaren Materie verbinden und von einem Körper zum anderen überfliessen könne. Bei der Verbindung der Kohle, des Wasserstoffs mit Sauerstoff werde ihr grosser Vorrath an Wärmestoff ausgetrieben (Verbrennungswärme), beim Uebergang in höhere Aggregatzustände werde er aufgenommen und versteckt (latente Wärme). Die Wärmecapacität sei das Fassungsvermögen für diesen Wärmestoff. Man dachte sich auch, dsss die Atome oder Molecüle der Körper von Wärmestoff eingehüllt seien. Je mehr Wärmestoff zugeführt werde, desto grösser werden diese Hüllen, desto weiter rücken die Atome aus einander, daher die Ausdehnung durch die Wärme. Durch Compression werde der Wärmestoff gewissermaassen ausgepresst u. s. w. Diese Hypothese ist vollkommen verlassen, doch sind von ihr noch Ausdrücke wie „Ueberfliessen“ der Wärme, Anhäufung derselben u. s. w. übrig geblieben, welche wegen der Bequemlichkeit ihrer Anwendung beibehalten werden. Einer der zwingendsten Gründe für das Aufgeben dieser Vorstellung ist die Thatsache, dass man durch Reibung aus ein und demselben Körper eine unbegrenzte Menge Wärme hervorbringen kann, was doch undenkbar ist, wenn dieselbe ein Stoff wäre. Schon Davy hat in dieser Absicht den Versuch angestellt, zwei Eisstücke innerhalb der Luftpumpenglocke und ohne

Zufuhr von Wärme von aussen her durch Reibung an einander zum Schmelzen zu bringen. Da die Wärmecapacität des Eises geringer ist, als die des Wassers, so kann dabei unmöglich angenommen werden, dass die zum Schmelzen erforderliche Wärme aus dem Eise stamme. Da das Eis beim Reiben wirklich schmilzt, so bleibt nur die Annahme übrig, dass die dazu nöthige Wärme aus der zur Reibung aufgewendeten Arbeit entstanden, also kein Stoff sei.

Die Wechselbeziehungen zwischen Wärme und Arbeit oder lebendiger Kraft lassen eine andere Hypothese wahrscheinlicher erscheinen. Wir sehen in unzähligen Fällen Wärme aus Bewegung hervorgehen und umgekehrt Bewegung aus ihr entstehen. Es liegt daher sehr nahe, anzunehmen, dass die Wärme selbst ein Bewegungszustand sei, und zwar ein solcher, bei welchem nicht der Körper als Ganzes, sondern seine kleinsten Theile, die Molecüle und Atome, in Bewegung begriffen sind. Dass wir eine solche Bewegung nicht direct sehen können, ist kein Beweis gegen deren Existenz, da die Kleinheit der Molecüle und ihrer Bahnen dies genügend erklärt.

Die Vorstellung, dass die Wärme ein Bewegungszustand der kleinsten Theile sei, ist eigentlich schon sehr alt, denn sie reicht sogar in die Zeiten der griechischen Philosophen zurück und wurde später mehrmals, aber nur in Form allgemeiner Andeutungen, ausgesprochen. Dan. Bernoulli hat um die Mitte des 18. Jahrhunderts bereits eingehendere Ansichten über die Art der Wärmebewegung in den Gasen geäussert, dieselben geriethen aber in Vergessenheit. Erst in neuerer Zeit ist durch Joule, Krönig und Clausius dieser Gegenstand wieder aufgenommen und insbesondere durch den letzteren Physiker in so glücklicher Weise gefördert worden, dass sich daraus eine ganz neue Wissenschaft, die „dynamische" oder, wie man in letzter Zeit besser sagt, die „kinetische Gastheorie" entwickelt hat. Ausser Clausius haben an dem Ausbaue derselben Maxwell, Losschmidt, Boltzmann, Stefan, O. E. Meyer und Andere gearbeitet.

Während diese Gastheorie von einigen Physikern mit Begeisterung aufgenommen, gepflegt und fortgebildet wurde, haben andere deren Bedeutung in Zweifel gestellt oder dieselbe gänzlich perhorrescirt. Diese Gegnerschaft trifft aber zum Theil nicht allein die damit verbundenen Vorstellungen über das Wesen der Wärme, sondern überhaupt die Atomistik selbst [1]).

Während sich die Wärmebewegung in den Gasen noch am leichtesten der Forschung zugänglich zeigte, war dies in geringerem Grade bei jener der tropfbarflüssigen und der festen Körper der Fall. Doch gelang es auch hier, gewisse Grundvorstellungen zu gewinnen, welche eines weiteren Ausbaues fähig sind.

Eine separate Stellung nahm Redtenbacher's Wärmetheorie

[1]) Vergleiche Mach, Die Principien der Wärmelehre, S. 428.

(Dynamidensystem) ein, welche auf die Annahme gegründet war, dass die Wärme nicht auf den Bewegungen der Körpermolecüle selbst, sondern auf jener der sie umgebenden Aetherhüllen beruhe.

136 **Grundgleichung der kinetischen Gastheorie.** Die kinetische Gastheorie geht von der Annahme aus, dass die Gasmolecüle sich wie geworfene Körper bewegen. Sehen wir von der Einwirkung der Schwerkraft vorläufig ab, so wird daher die Bahn der Molecüle eine geradlinige sein. Im geschlossenen Raume werden sie sich ebenfalls geradlinig bewegen, bis sie durch Stoss an der Wand oder Zusammenprall unter sich in eine andere Richtung gebracht werden. Man wird sich ein beiläufiges grobes Bild dieser Bewegungen verschaffen, wenn man auf einem Billard zahlreiche Elfenbeinkugeln in Bewegung setzt. Während jedoch die Billardkugeln nach kurzer Zeit zur Ruhe kommen, weil ihre lebendige Kraft durch Reibung und nicht vollkommen elastischen Stoss nach und nach in Wärme verwandelt wird, können die Molecüle nicht in Ruhe kommen, denn die lebendige Kraft ihrer Bewegung ist selbst die Wärme. Wird dieselbe nicht nach aussen abgeführt, so bleibt sie den Molecülen erhalten.

Wir wollen nun zunächst die Annahme machen, dass die Molecüle eines Gases unter sich gleich und in gleich schneller Bewegung seien, dass sie einander in der Bewegung nicht hemmen und endlich, dass sie sich verhalten wie vollkommen elastische Körper.

Es lässt sich dann zeigen, dass der Druck des Gases auf die Gefässwände aufgefasst werden kann als die Gesammtwirkung aller Stösse der Molecüle auf dieselben. Um auch hier ein grobes Bild herbeizuziehen, denke man sich, dass gegen einen beweglichen Thürflügel ununterbrochen eine Menge von elastischen Kugeln geschleudert werden. Dieselben würden offenbar die Thür mit gleichförmig beschleunigter Bewegung zurückdrängen. Diese Bewegung könnte aber durch eine von der Gegenseite ausgeübte constante Kraft compensirt werden. Diese constante Kraft stellt dann die Grösse des Druckes vor, welcher durch die Stösse der Kugeln hervorgebracht wird. Ebenso verhält es sich mit den Stössen der Molecüle. Um die Zulässigkeit dieser Erklärung zu erweisen, muss gezeigt werden, dass der so entstehende Druck den Gesetzen des Gasdruckes überhaupt, also vor Allem dem Mariotte'schen Gesetze folge.

Wir bezeichnen zu diesem Zwecke mit

v das Volum eines Gefässes,
n die Anzahl der darin vorhandenen Molecüle,
m die Masse eines jeden Molecüls,
c die Geschwindigkeit ihrer fortschreitenden Bewegung,
p den Druck des Gases auf die Flächeneinheit.

Wir wollen nun zeigen, dass für diese Grössen die Beziehung gilt

$$p = \frac{n m c^2}{3 v} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad 1)$$

welche die Grundgleichung der kinetischen Gastheorie genannt wird.

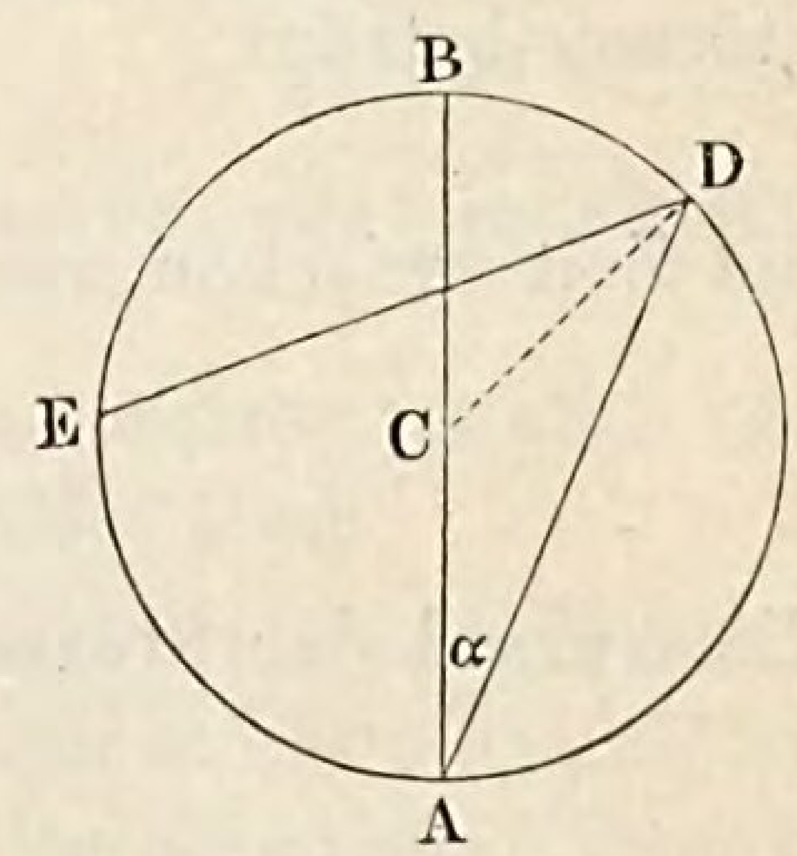
Wir werden sehen, dass diese Gleichung sowohl mit den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac im Einklange steht, als auch noch eine Reihe von Folgerungen ableiten lässt, welche mit bekannten Thatsachen harmoniren.

Es mag hier der elementar gehaltene Beweis dieser Formel angeführt werden, den der Verfasser im LXIII. Bande der Wiener Akadem. Schriften mitgetheilt hat.

A. Das Gefäss ist eine Kugel.

Am einfachsten gestaltet sich die Ableitung für eine hohle Kugel, von der zunächst angenommen wird, dass sie vollkommen glatt sei.

Fig. 286.



Es sei, Fig. 286, ABD ein Durchschnitt der Kugel vom Radius R durch ihren Mittelpunkt C.

a) Wir berechnen zuerst den Druck p unter der Annahme, dass alle Molecüle sich durch den Mittelpunkt C bewegen. In diesem Falle sind die zwischen zwei Stössen liegenden Wegstrecken

$$= 2\,R.$$

Zur Zurücklegung dieses Weges ist erforderlich die Zeit

$$t = \frac{2\,R}{c}.$$

Die Anzahl der Stösse für die Zeiteinheit beträgt dann

$$N = \frac{1}{t} = \frac{c}{2\,R}.$$

Die Wirkung eines einzigen Stosses wird ausgedrückt durch

$$2\,m c,$$

es beträgt demnach die Wirkung von N Stössen

$$2\,N m c = \frac{m c^2}{R},$$

demnach ist die Wirkung von n Molecülen in der Zeiteinheit

$$= \frac{n m c^2}{R},$$

diese Wirkung vertheilt sich auf die ganze Oberfläche vom Inhalt

$$4\,R^2 \pi,$$

folglich trifft es auf die Flächeneinheit die Wirkung

$$\frac{n m c^2}{4 R^3 \pi}.$$

Da nun $v = \frac{4 R^3 \pi}{3}$ = dem Volum der Kugel, so ist die Gesammtwirkung aller Stösse in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit, das ist der Druck:

$$p = \frac{n m c^2}{3 v}.$$

b) Molecüle, welche sich nicht durch das Centrum C, sondern nach irgend einer anderen Richtung, z. B. AD, bewegen, können durch die Reflexionen an der glatten Wand nie aus der Ebene, in der sie sich bewegen, herausgebracht werden, und müssen (wenn sie unterwegs nicht zusammenstossen) stets gleich lange Wege, wie die Sehne AD, zurücklegen. Es lässt sich nun leicht zeigen, dass die Gesammtwirkung sämmtlicher Stösse eines solchen Molecüls ebenso gross ist, wie die eines durch den Mittelpunkt gehenden. Der Weg zwischen zwei Stössen beträgt

$$2 R \cos \alpha,$$

die Zeit zwischen zwei Stössen beträgt

$$t' = \frac{2 R \cos \alpha}{c},$$

die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit

$$N' = \frac{1}{t'} = \frac{c}{2 R \cos \alpha},$$

die Wirkung eines Stosses ist gleich der senkrechten Componente

$$= 2 m c \,.\, \cos \alpha,$$

folglich ist die Wirkung in der Zeiteinheit

$$= \frac{2 m c^2 \cos \alpha}{2 R \cos \alpha} = \frac{m c^2}{R}.$$

Diese Wirkung $\frac{m c^2}{R}$ wurde früher ebenfalls für die in der Zeiteinheit erfolgenden Stösse eines durch den Mittelpunkt gehenden Molecüls gefunden. Es ist demnach unabhängig von der Richtung der Stösse

$$p = \frac{n m c^2}{3 v}.$$

Wird durch Zusammenstösse der Molecüle unter einander ihre Richtung geändert, so kann, da von vornherein keiner der verschiedenen Richtungen und keinem der Oberflächentheile eine bevorzugte Stellung zukommt, hierdurch bei der grossen Anzahl der Molecüle und Stösse in endlicher Zeit keine bleibende Störung im Druck auf verschiedene Stellen hervorgehen. (Verminderung der lebendigen Kraft

der fortschreitenden Bewegung durch nicht centrale Stösse muss durch eine Vermehrung derselben bei anderen Molecülen compensirt werden, wie Clausius zuerst ausgeführt hat.) Ebenso ist einzusehen, dass eine vorhandene Rauhigkeit der inneren Oberfläche wohl unzählige Einzelabweichungen von der angenommenen regelmässigen Reflexion, nicht aber eine Aenderung im Gesammtresultate zur Folge haben kann, da angenommen werden muss, dass die Abweichungen nach verschiedenen Richtungen gleich oft vorkommen und sich demnach compensiren.

Eine Aenderung im Gesammtresultate könnte am ehesten bei regelmässig geformten Körpern mit ganz glatten Wänden vermuthet werden, welche durch ihren Bau Reflexionen nach gewissen Richtungen zu begünstigen scheinen, oder welche in ihrer Form von der Kugelgestalt am meisten abweichen (langgestreckte Räume). Wir wollen deshalb die Betrachtung auf solche Gefässe und zwar zunächst auf den Würfel übertragen.

B. Das Gefäss ist ein Würfel.

Im Würfel können vorkommen:

a) Bewegungen parallel mit je zwei Flächenpaaren, also senkrecht auf ein Flächenpaar.

b) Bewegungen, deren jede nur mit einem Flächenpaar parallel ist.

c) Bewegungen, welche mit keiner Fläche parallel sind.

Der Nachweis der Gültigkeit des Druckgesetzes für den letzten allgemeinen Fall würde die Betrachtung der besonderen Fälle a) und b) eigentlich überflüssig machen. Des leichteren Verständnisses wegen sollen aber alle drei Fälle nach einander behandelt werden.

a) Die Bewegungen erfolgen senkrecht auf die Würfelflächen. Da keine der Würfelflächen vor der anderen etwas Unterscheidendes haben kann, so muss angenommen werden, dass im Durchschnitt zwischen je zwei Flächen der **dritte** Theil der n Molecüle in Bewegung ist.

Ist die Seitenlänge des Würfels a, so ist die Wegstrecke zwischen zwei Stössen ebenfalls $= a$

die dazu nöthige Zeit ist $= \frac{a}{c}$

also die Anzahl der Stösse pro Zeiteinheit $= \frac{c}{a}$

die Wirkung eines Stosses $= 2mc$

die Wirkung der Stösse eines Molecüls in der Zeiteinheit $= \frac{2mc^2}{a}$

die Wirkung der Stösse von $\frac{n}{3}$ Molecülen in der Zeiteinheit $= \frac{2nmc^2}{3a}$

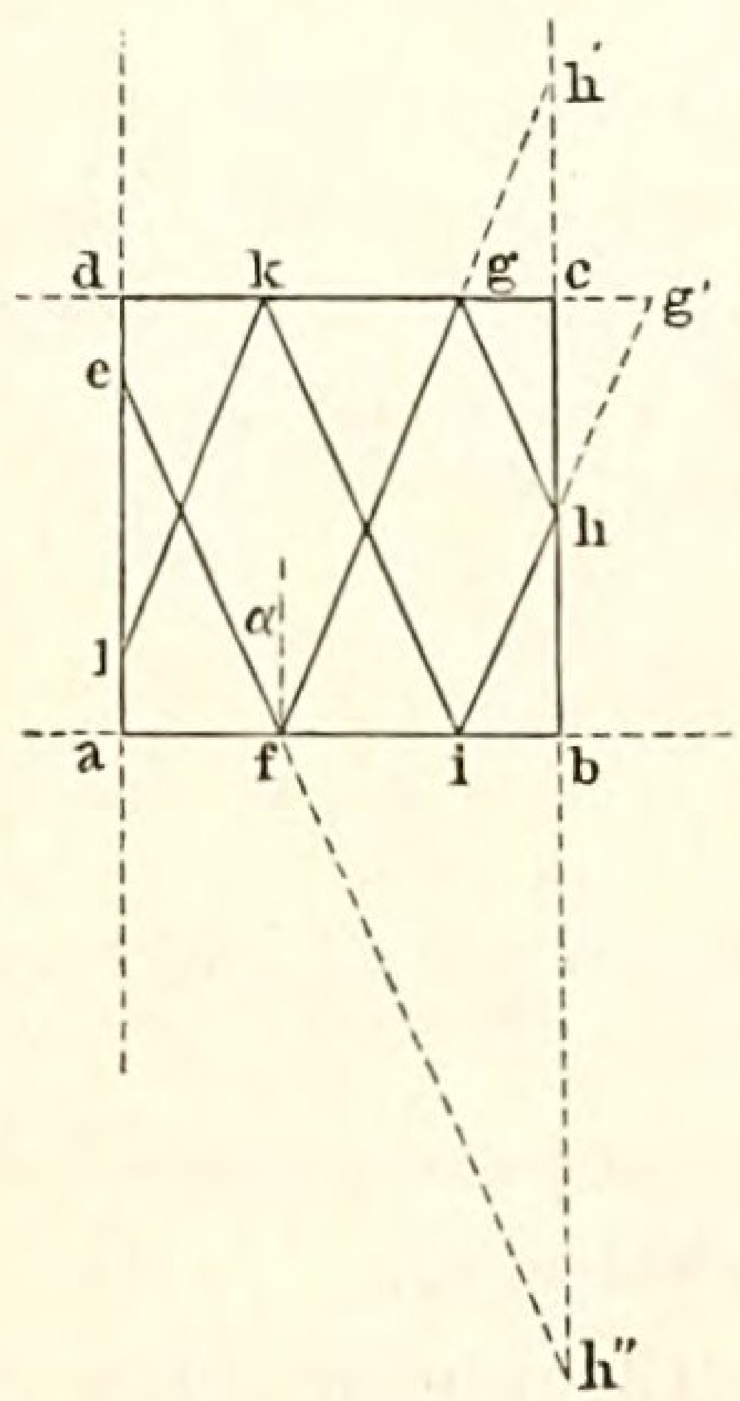
diese Wirkung vertheilt sich auf zwei Flächen vom Gesammtinhalte $2a^2$, folglich ist die auf die Flächeneinheit berechnete Wirkung, d. i. der Druck

$$p = \frac{2\,n\,m\,c^2}{3a\,.\,2a^2} = \frac{n\,m\,c^2}{3\,a^3} = \frac{n\,m\,c^2}{3\,v}.$$

b) Die Bewegungen erfolgen nur mit einem Flächenpaare parallel, treffen aber die beiden anderen unter schiefen Richtungen.

Es seien, Fig. 287, *ab*, *bc*, *cd*, *da* die Projectionen der vier Würfelflächen, auf welche die Stösse erfolgen, auf die Ebene des Papiers, also *abcd* die Fläche, mit der die Bewegungen parallel laufen.

Fig. 287.



Irgend ein Molecül beginne bei *e* seinen Weg über die Punkte *f*, *g*, *h*, *i*, *k*, *l*, wobei es die Flächen *ab* und *cd* unter dem Einfallswinkel α, die anderen demgemäss unter $90 - \alpha$ treffe. Da $gh = gh'$, $fh'' = fh'$, so ist der gebrochene Weg von *e* über *f* und *g* nach *h* gleich der directen Distanz von *e* nach h''. Ebenso ist der gebrochene Weg *ghi* gleich dem directen $ig' = ki$. Man erhält daher für die gesammte Wegstrecke, die ein Molecül zwischen den Stössen auf die gegenüberliegenden Wände *ad* und *bc* zurücklegt, die Länge $\frac{a}{\sin\alpha}$, für die Wegstrecke zwischen *ab* und *cd* die Länge $\frac{a}{\cos\alpha}$. Diese Längen sind durch den Winkel α vollständig bestimmt und unabhängig von der Anzahl der dazwischen erfolgenden Reflexionen an den Seitenwänden.

Die Berechnung des Druckes stellt sich nun nach folgendem Schema:

	Bewegungen zwischen *ad* und *bc*	Bewegungen zwischen *ab* und *cd*
Weglängen	$\frac{a}{\sin\alpha}$	$\frac{a}{\cos\alpha}$
Zeit zwischen zwei Stössen	$\frac{a}{c\sin\alpha}$	$\frac{a}{c\cos\alpha}$
Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit	$\frac{c\sin\alpha}{a}$	$\frac{c\cos\alpha}{a}$
Senkrechte Componente des Stosses	$2\,mc\sin\alpha$	$2\,mc\cos\alpha$
Wirkung der Stösse eines Molecüls in der Zeiteinheit	$\frac{2\,mc^2\sin^2\alpha}{a}$	$\frac{2\,mc^2\cos^2\alpha}{a}$

Die Wirkung sämmtlicher Stösse, die ein Molecül in der Zeiteinheit auf alle vier Flächen ausübt, ist demnach

$$= \frac{2\,m\,c^2}{a}\,(\sin^2\alpha + \cos^2\alpha) = \frac{2\,m\,c^2}{a}.$$

Von allen Molecülen, die in der Anzahl n sich im Würfel befinden, gelangen (im Durchschnitt) nur $^2/_3$ zum Stosse auf die beiden Flächenpaare [1]). Es ist demnach die Wirkung dieser $\frac{2\,n}{3}$ Molecüle auf die vier Flächen vom Inhalt $4\,a^2$

$$= \frac{2\,n}{3} \cdot \frac{2\,m\,c^2}{a} = \frac{4\,n\,m\,c^2}{3\,a}.$$

Es trifft also auf die Flächeneinheit ein Druck

$$p = \frac{4\,n\,m\,c^2}{3\,a.4\,a^2} = \frac{n\,m\,c^2}{3\,v}.$$

Nach dieser Rechnung könnte es scheinen, als ob zwar wohl der Gesammtdruck auf die Oberfläche dem aus der Gleichung folgenden gleich kommen müsse, dagegen der einzelne Druck auf die eine oder andere Wand grösser oder kleiner sein könnte, da die Ausdrücke

$$\frac{2\,m\,c^2\,\sin^2\alpha}{a} \quad \text{und} \quad \frac{2\,m\,c^2\,\cos^2\alpha}{a}$$

ungleich sind.

Man muss aber bedenken, dass die Verschiedenheit, wie sie bei der Beachtung von nur einem Molecül unzweifelhaft hervortritt, bei dem Zusammenwirken vieler wieder verschwinden muss, weil dann Reflexionen unter dem Winkel α ebenso oft für die eine wie für die andere Fläche wiederkehren müssen. Die Factoren $\sin^2\alpha$ und $\cos^2\alpha$ kommen deshalb für jede der Flächen in gleicher Anzahl vor und compensiren sich daher jedesmal zu 1. Man könnte auch von vornherein die Wirkung von zwei symmetrisch bewegten Molecülen (d. i. von zwei solchen, welche zwei Nachbarflächen unter denselben Winkeln α treffen) zusammen in Rechnung bringen und fände so ihre Wirkung auf die früher genannten Flächenpaare:

1) Dies könnte auf den ersten Blick unrichtig erscheinen, da die Anzahl der zu *abcd* parallel gehenden Molecüle nur ein Drittel von n beträgt. Man beachte aber, dass, wenn wir die Flächenpaare mit A, A', B, B', C, C' bezeichnen

$^1/_3\,n$ Molecüle stossen auf A, A', B, B' — —
$^1/_3\,n$ „ „ „ A, A' — — C, C'
$^1/_3\,n$ „ „ „ — — B, B', C, C'

die Wirkung in Bezug auf zwei Flächenpaare, z. B. A, A' und B, B', ist dann ebenso gross, als bewegten sich $^2/_3\,n$ zwischen diesen Flächen allein.

$$\text{Wirkung zweier Molecüle in der Zeiteinheit:}\quad \underbrace{\left\{\begin{matrix}\dfrac{2\,mc^2\,cos^2\alpha}{a}+\\[2ex]\dfrac{2\,mc^2\,sin^2\alpha}{a}\end{matrix}\right\}}_{ad\text{ und }bc}\;\ldots\;\underbrace{\left\{\begin{matrix}\dfrac{2\,mc^2\,sin^2\alpha}{2}+\\[2ex]\dfrac{2\,mc^2\,cos^2\alpha}{2}\end{matrix}\right\}}_{ab\text{ und }cd}$$

$$= \frac{2\,mc^2}{a} \;\ldots\ldots\; \frac{2\,mc^2}{a}.$$

$$\text{Wirkung der Molecüle auf alle vier Flächen} = \frac{4\,mc^2}{a}.$$

Trifft auf $\frac{2n}{3}$ Molecüle $\frac{4\,nmc^2}{a}$, also ebenso viel, wie früher gefunden wurde.

c) Allgemeiner Fall: Die Stösse gehen schief gegen alle Wände.

Vor Allem muss auch hier eingesehen werden, dass die Wegstrecken zwischen zwei Stössen auf gegenüberliegende Wände nur abhängen vom Reflexionswinkel, nicht aber von der Anzahl der dazwischen erfolgenden Stösse auf die anderen Wände. Man beachte zu diesem Zwecke die Fig. 288.

Die gebrochene Linie $b\,a\,c\,c'\,b'\,a'$ zeigt den Weg, den irgend ein Molecül zwischen den sechs Wänden zurücklegt. Das Molecül geht z. B. von der Bodenfläche bei b fort, stösst bei a an die Vorderfläche, bei c an die rechte Seitenfläche, bei c' an die linke Seitenfläche, bei b' auf die Decke, bei a' auf die Hinterfläche. Die Construction dieser Linien in der perspectivischen Zeichnung und die dazu nöthigen Hülfslinien brauchen wohl keine nähere Erklärung. Berücksichtigt man, dass

$$ab = ab'' \quad\text{und}\quad cb'' = cB,$$

dass ferner

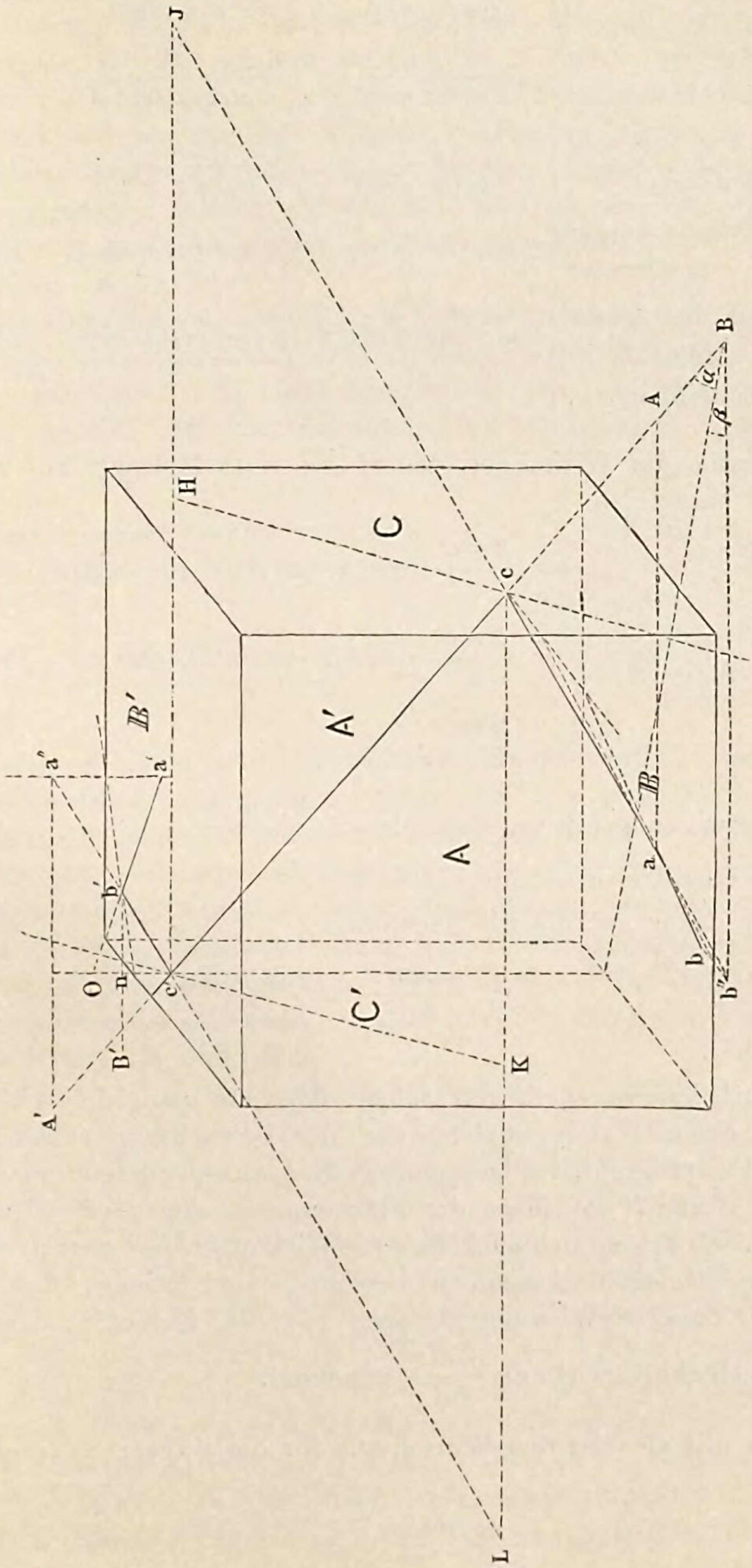
$$a'b = a''b' \quad\text{und}\quad a''c' = A'c',$$

so sieht man ein, dass der gebrochene Weg von a über c, c', b' bis a' gleich ist dem geraden Wege von A bis A', wobei A und A' die Durchschnittspunkte der verlängerten Geraden cc' mit den Würfelebenen A und A' sind. Ebenso ist die gebrochene Linie von b über a, c, c' bis b' ebenso lang, wie die gerade Verbindung von B mit B', welche Punkte wiederum die Durchschnittspunkte der verlängerten cc' mit den Ebenen B und B' sind. Der wirklich zurückgelegte Weg eines Molecüls zwischen zwei gegenüberstehenden Wänden ist also stets gleich der directen geraden Verbindungslinie, welche unter dem nämlichen Einfallswinkel zwischen den beiden entsprechend verlängerten Ebenen gezogen werden kann.

Mit Hülfe dieses Satzes ist es nun leicht, die zurückgelegten Wege zu berechnen. Es sei der Winkel, den die Linie cc' mit der Horizontalebene B bildet, $= \alpha$, der Winkel, den die Projection von cc' auf die

Horizontalebene mit der Ebene A einschliesst, $=\beta$, so erhält man für die Berechnung des Druckes folgendes Schema:

Fig. 288.



Zwischen den Flächen:	C und C'	A und A'	B und B'
Wegstrecken . . .	$\frac{a}{\cos\alpha\cos\beta}$	$\frac{a}{\cos\alpha\sin\beta}$	$\frac{a}{\sin\alpha}$
Zeit zwischen zwei Stössen	$\frac{a}{c\cos\alpha\cos\beta}$	$\frac{a}{c\cos\alpha\sin\beta}$	$\frac{a}{c\sin\alpha}$
Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit. .	$\frac{a}{c\cos\alpha\cos\beta}$	$\frac{a}{c\cos\alpha\sin\beta}$	$\frac{a}{c\sin\alpha}$
Senkrechte Componente eines Stosses	$2mc\,.\cos\alpha\cos\beta$	$2mc\cos\alpha\sin\beta$	$2mc\sin\alpha$
Wirkung der Stösse eines Molecüls in der Zeiteinheit. .	$\frac{2mc^2\cos^2\alpha\cos^2\beta}{a}$	$\frac{2mc^2\cos^2\alpha\sin^2\beta}{a}$	$\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}$

Summe der Wirkungen der Stösse eines Molecüls auf alle sechs Flächen zusammen

$$= \frac{2mc^2}{a}[\cos^2\alpha\cos^2\beta + \cos^2\alpha\sin^2\beta + \sin^2\alpha]$$

$$= \frac{2mc^2}{a}[(\cos^2\beta + \sin^2\beta)\cos^2\alpha + \sin^2\alpha]$$

$$= \frac{2mc^2}{a}.$$

Gesammtwirkung aller n Molecüle $= \frac{2nmc^2}{a}$.

Diese vertheilt sich auf die Fläche $6a^2$.

Es trifft daher auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{2nmc^2}{6a^3} = \frac{nmc^2}{3v}$$

wie früher.

Auch hier ist leicht einzusehen, dass die ungleiche Wirkung auf die einzelnen Wände, welche aus der Betrachtung von nur einem Molecül hervorgeht, im Gesammtresultat verschwinden muss, da die Winkel α und β für jedes der Flächenpaare gleich oft wiederkehren müssen. Es liessen sich auch hier die Wirkungen je dreier symmetrisch bewegter Molecüle zusammen berechnen und zeigen, dass sie zusammen dieselbe Wirkung äussern wie drei Molecüle, deren jedem die Durchschnittswirkung $\frac{2mc^2}{a}$ zukommt.

Es gilt also für den Würfel, wie für die Kugel:

$$p = \frac{nmc^2}{3v}.$$

C. Das Gefäss hat eine beliebige Form.

Zunächst lässt sich leicht zeigen, dass die Gleichung für alle Formen Geltung haben müsse, die sich durch Zusammensetzung von gleich grossen Würfeln erhalten lassen.

Das Prisma z. B., das sich in Fig. 289 im Durchschnitt gezeichnet findet, und welches aus drei Würfeln entstanden ist, kann auf die Flächeneinheit seiner Oberfläche keinen anderen Druck empfangen, als die drei getrennten Würfel. Nimmt man nämlich die Zwischenwände fort, so treten einfach an Stelle der Bewegungen *abc*, *febd*, *geh* die Bewegungen *ad*, *gc*, *fh*.

Beide Gruppen von Bewegungen führen in Bezug auf die Aussenwände in gleichen Zwischenräumen zu den gleichen Stössen in gleicher Richtung wie früher. Es muss nämlich für jede Bewegungsrichtung, z. B. *ab*, jenseits der Zwischenwand eine symmetrisch liegende *eb*

Fig. 289.

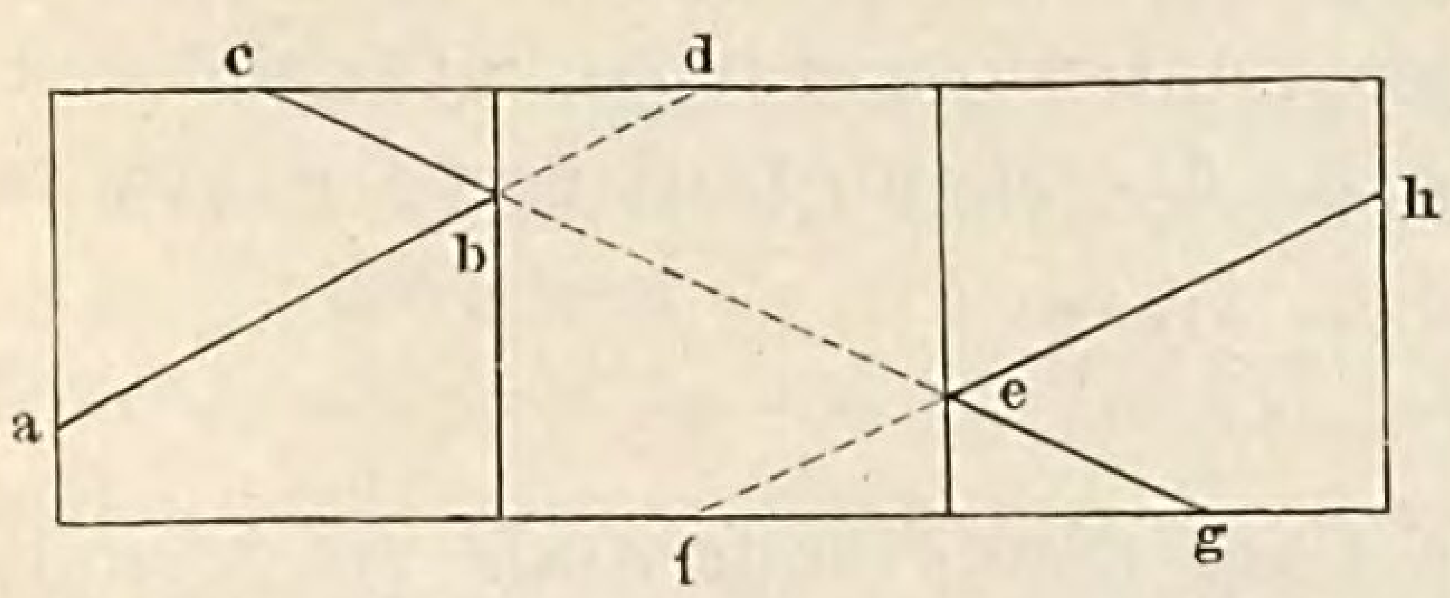
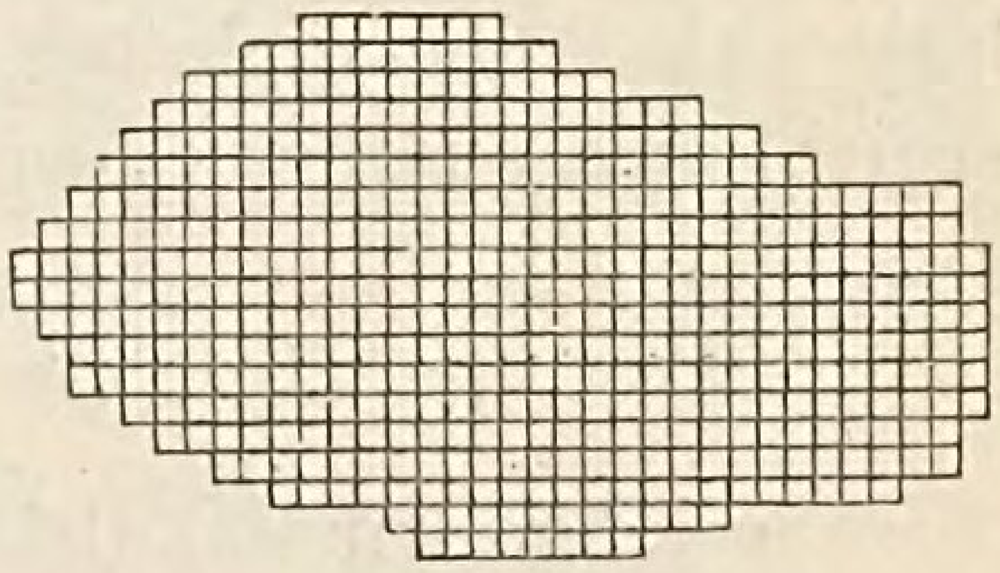


Fig. 290.



ebenso oft vorhanden sein. Einzelabweichungen werden auch hier im Gesammtresultate ausgeglichen. Setzt man nun viele kleine Würfel zusammen, so kann man sich jeder beliebigen unregelmässigen Form, z. B. Fig. 290, beliebig weit nähern. Für eine Form, welche der Form eines solchen Würfelaggregats gleich kommt, muss daher die abgeleitete Gleichung ebenfalls Geltung haben. Die unregelmässige Form nun, welche durch Umschreibung eines solchen Würfelaggregats entsteht, unterscheidet sich dann von dem letzteren nur durch den Mangel der Rauhigkeit der Oberfläche.

Räumt man überhaupt die Richtigkeit der Annahme ein, dass die Anwesenheit unzähliger kleiner Unebenheiten auf der Oberfläche der regelmässigen Körper, z. B. der Kugel, am Endresultate der Stösse im Ganzen nichts ändert, weil die dadurch nach entgegengesetzter Seite entstehenden Abweichungen von der Reflexionsrichtung sich compensiren, so ist es auch evident, dass ein Würfelaggregat, wie das oben betrachtete, durch eine dasselbe umschreibende Hohlform ersetzt werden könne, ohne dass dadurch die Gültigkeit der Formel beeinträchtigt wird. Somit gilt die abgeleitete Formel für jede Form des Gefässes.

Es soll nicht geleugnet werden, dass dieser Beweis der Formel nur ein Wahrscheinlichkeitsbeweis ist. Denkbar wäre es ja, dass durch einen besonderen Zufall einmal eine solche ungleiche Vertheilung der Stösse eintreten könnte, dass dadurch ein ungleich grosser Druck

auf einzelne Theile der Wand entsteht. Es gilt eben hier, wie bei allen statistischen Betrachtungen, dass das Resultat der Wahrscheinlichkeitsrechnung desto sicherer eintreten muss, je grösser die Zahl der einzelnen Elemente ist, welche in die Rechnung eingehen. Lässt man auf ein Blatt Papier aus der Höhe nur einige Sandkörner fallen, so kann es leicht geschehen, dass die eine Hälfte des Blattes ganz frei bleibt und alle Körner auf der anderen Hälfte sich concentriren. Lässt man aber aus einem grossen Siebe Millionen von Sandkörnern niederfallen, so bedeckt sich das Blatt überall in gleicher Höhe mit denselben, und zwar um so sicherer, je feiner und zahlreicher die Körner sind.

137 **Folgerungen aus der Grundgleichung der kinetischen Gastheorie.** Die im vorigen Paragraphen abgeleitete Gleichung

$$p = \frac{n m c^2}{3 v} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

lässt eine Reihe wichtiger und interessanter Folgerungen zu. Zunächst ergiebt sich aus derselben unmittelbar das Mariotte'sche Gesetz

$$p v = \frac{n m c^2}{3} = \text{Const.}$$

So lange wir nämlich an dem Gase nichts ändern als Volum und Druck, bleibt das Product dieser beiden eine constante Grösse.

Da ferner, wie wir von früher her wissen, erfahrungsgemäss gilt:

$$p v = R T,$$

so folgt

$$R T = \frac{n m c^2}{3},$$

was wir auch folgendermaassen schreiben können:

$$T = \frac{2}{3 R} \cdot \frac{n m c^2}{2}.$$

Da letzterer Factor das halbe Product aus Masse in das Quadrat der Geschwindigkeit darstellt, so heisst das, dass die Grösse T, die wir die absolute Temperatur des Gases nennen, proportional sei der lebendigen Kraft (kinetischen Energie) der Molecüle, welche sie in Folge der fortschreitenden Bewegung besitzen. Die absolute Temperatur ist demnach auch proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit der Molecüle.

Für ein und dasselbe Gasquantum bleibt mn, d. i. seine Masse, constant. Bleibt auch der Druck p constant, ändert sich aber die Geschwindigkeit c in c', so ändert sich v in v' und man erhält

$$v = \frac{n m c^2}{3 p} \qquad v' = \frac{n m c'^2}{3 p},$$

olglich

$$v : v' = c^2 : c'^2,$$

also auch

$$v : v' = T : T',$$

das ist das Gesetz von Gay-Lussac.

Befindet sich das Gas in einem Cylinder mit beweglichem Kolben, so übertragen die auf die Kolbenfläche aufstossenden Molecüle einen Theil ihrer lebendigen Kraft auf den zurückweichenden Kolben, ihre lebendige Kraft also auch ihre Temperatur und ihr Wärmeinhalt muss daher abnehmen. So erklärt sich die Abkühlung des Gases, wenn es sich arbeitsleistend ausdehnt.

Der Eisenbahnzug kommt in Bewegung durch den Stoss der Molecüle auf den Kolben der Locomotive; die Kanonenkugel wird geschleudert, der Fels zertrümmert durch den Anprall der Molecüle der Pulvergase, die durch ungeheure Anzahl und grosse Geschwindigkeit das ersetzen, was ihnen bei ihrer Kleinheit an Masse fehlt.

Befindet sich das Gas in einem Raume, der durch eine Zwischenwand von einem leeren Raume getrennt ist, und entfernen wir plötzlich diese Zwischenwand, so bewegen sich die Molecüle mit ungeänderter Geschwindigkeit in den leeren Raum hinein, denn es ist gar keine Ursache vorhanden, warum ihre Geschwindigkeit abnehmen sollte. Nur der Druck auf die Wände wird kleiner, weil die Anzahl der Stösse auf die Flächeneinheit der Wände sich vermindert. So erklärt sich der Joule'sche Versuch, durch welchen erwiesen wird, dass Ausdehnung ohne Arbeitsleistung keine Abkühlung erzeugt.

Bewegen wir aber den Kolben in einen Cylinder hinein, so giebt derselbe an die anstossenden Molecüle Geschwindigkeit ab, sie prallen mit grösserer lebendiger Kraft zurück, d. h. die Temperatur des Gases muss steigen.

So erklärt sich die Wärmeerzeugung bei der adiabatischen Compression.

Es lässt sich nun, wie Clausius zuerst erwiesen, weiter zeigen, dass die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle noch nicht die ganze Wärme darstellt, welche in dem Gase enthalten ist.

Aus 1) folgt für die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Ausdruck:

$$\frac{nmc^2}{2} = \frac{3}{2} pv.$$

Denken wir uns nun 1 kg Gas bei constantem Volum um 1^0 erwärmt, so steigt seine Expansivkraft um $\frac{p}{T}$, also die kinetische Energie um $\frac{3}{2} \frac{pv}{T}$. Hierzu ist ein Wärmequantum erforderlich

$$= \frac{3}{2} \frac{A p v}{T} = \frac{3}{2} A R = \frac{3}{2} (C_p - C_v)\,^{1)}.$$

Dagegen ist die Wärmemenge, welche dem Gase wirklich im Ganzen zugeführt werden muss, um seine Temperatur um 1^0 zu erhöhen, $= C_v$, mithin wird zur Steigerung der Energie der fortschreitenden Bewegung nur ein Bruchtheil

$$q = \frac{3}{2} \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{3}{2} \left(\frac{C_p}{C_v} - 1\right) = \frac{3}{2} (k - 1) \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

verwendet.

Wir wollen dies noch in einem Zahlenbeispiele zeigen.

Bei 0^0 und 760 mm besitzt 1 kg Luft das Volum $\frac{1}{1,293}$ cbm. Erwärmen wir dieselbe auf 1^0, so steigern wir ihren Druck, welcher zuerst pro Quadratmeter — 10 333 kg beträgt, um den Betrag $\frac{10\,333}{272,6}$, also die Energie um

$$\frac{3}{2} \cdot \frac{10\,333}{272,6} \cdot \frac{1}{1,293} = 43,97 \text{ kgm.}$$

Dies erfordert einen Wärmeaufwand von

$$\frac{43,97}{424} = 0,1037 \text{ Calorien.}$$

Vergleicht man damit den wirklich stattfindenden Aufwand gleich 0,1686 Calorien, so erhält man als Bruchtheil, welcher zur gesteigerten Bewegung der Molecüle verwendet wird,

$$q = \frac{1,037}{1,686} = 0,615.$$

Ebenso ergiebt die Rechnung nach der Formel 2)

$$q = \frac{3}{2} \cdot 1,41 = 0,615.$$

Was geschieht nun mit dem Mehraufwand von Wärme, welcher nicht zur Steigerung der Geschwindigkeit der Molecüle verwendet wird? Offenbar muss es innerhalb der Gasmasse noch andere Bewegungen geben, welche den Mehraufwand in Anspruch nehmen. Diese Bewegungen können keine anderen sein, als die Bewegungen der Atome innerhalb des Molecüls, welche theils um den gemeinsamen Schwerpunkt rotiren, theils gegen einander schwingen können. Zur Annahme solcher intramolecularen Bewegungen werden wir aber auch durch zahlreiche andere theils physikalische, theils chemische Gründe veranlasst.

Eine andere wichtige Folgerung ist diese:

1) Vergleiche S. 501.

Aus dem Verhalten gemischter Gase lässt sich schliessen, dass auch bei verschiedenen Gasen die Gleichheit der Temperatur durch die Gleichheit der (mittleren) Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle bedingt ist[1]). Haben also die Molecüle der beiden Gase die Massen m und m', die Geschwindigkeiten c und c' und bezeichnen wir die Anzahl ihrer Molecüle, welche bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke im gleichen Volum Platz finden, mit N und N', so gilt

$$p = \frac{N m c^2}{3 v} = \frac{N' m' c'^2}{3 v},$$

und da nun wegen der gleichen Temperaturen auch

$$m c^2 = m' c'^2,$$

so folgt

$$N = N',$$

d. h. bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke enthalten alle Gase im gleichen Raume gleich viele Molecüle.

Dieser Satz wurde auf anderem Wege von Avogadro aufgefunden und wird die Avogadro'sche Regel genannt. Daraus folgt dann aber weiter, dass sich m zu m' verhalten muss, wie $Nm : N'm'$, d. h. wie die Massen gleicher Volumina, also auch wie die specifischen Gewichte. Auch dieser Satz wurde schon früher von Gay-Lussac aufgestellt; er lautet mit Worten: Bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke verhalten sich die Gasdichten wie die Moleculargewichte.

Die Geschwindigkeit der Gasmolecüle[2]). Die Grundgleichung der kinetischen Gastheorie 138

$$p = \frac{n m c^2}{3 v}$$

gestattet den absoluten Werth von c für verschiedene Gase zu berechnen. Es ist nämlich, da $n m$ die Masse des ganzen Gases gleich ist seinem Gewichte Q dividirt durch die Acceleration g, zunächst

$$p = \frac{Q c^2}{3 v g}$$

$$c^2 = \frac{3 g p v}{Q}.$$

Ist das specifische Gewicht des betreffenden Gases $= s$, sein Druck eine Atmosphäre, seine absolute Temperatur $= T$, so ist

$$v = \frac{Q T}{1{,}293 \,.\, s \,.\, 272{,}6},$$

1) Maxwell, Phil. Mag. [4], p. 25, 1860.

2) Clausius, Pogg. Ann. 100, 377, 1857.

also

$$c^2 = \frac{3\,g\,p\,T}{1{,}293\,.\,272{,}6\,.\,s} = \frac{3\,.\,9{.}808\,.\,10\,333}{1{,}293\,.\,272{,}6}\,.\,\frac{T}{s} = 235\,130\,\frac{T}{272{,}6\,.\,s}$$

$$c = 485\,\mathrm{m}\sqrt{\frac{T}{272{,}6\,.\,s}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad 1)$$

Hieraus ergeben sich beispielsweise für den Gefrierpunkt, wo $T = 272{,}6$, folgende Werthe:

für Sauerstoff $c = 461$ m
„ Stickstoff $c = 492$ „
„ Wasserstoff $c = 1844$ „

Diese Geschwindigkeiten scheinen unglaublich gross zu sein, denn sie übertreffen diejenige des Schalles. Allein es kommt in Wirklichkeit nicht zu einer so raschen Weiterbeförderung der Molecüle, weil sie ausserordentlich oft an einander stossen und deshalb immer wieder zu Rückwegen und Seitenbewegungen veranlasst werden.

Durch theoretische sowie durch experimentelle Untersuchungen, welche uns hier zu weit führen würden, ist es gelungen, nicht allein die mittleren Weglängen eines Molecüls zwischen zwei Zusammenstössen, sondern auch die Anzahl der Zusammenstösse mit grosser Wahrscheinlichkeit zu bestimmen [1]).

So z. B. ergab sich die mittlere Weglänge bei Luft von 0^0 und unter 760 mm Druck = 0,000095 mm und die Anzahl der Zusammenstösse pro Secunde 4700 Millionen. Für Wasserstoff beträgt die Weglänge 0,0001855 mm, die Stosszahl 9480 Millionen.

Hiernach begreift es sich leicht, dass die Ausbreitung eines Gases trotz der hohen Geschwindigkeit nur verhältnissmässig langsam vor sich gehen kann, wie man sich beispielsweise bei riechenden Gasen zu überzeugen Gelegenheit hat.

Aus Gleichung 1) folgt übrigens

$$c : c' = \sqrt{s'} : \sqrt{s},$$

d. h. die molecularen Geschwindigkeiten verhalten sich verkehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten oder den Moleculargewichten. Dieser Satz wird durch die Diffusion der Gase durch poröse Wände bestätigt (Bd. I, §. 172, S. 605).

Aus Formel 1) folgt ausserdem, dass die moleculare Geschwindigkeit nur von Temperatur und Natur des Gases, nicht aber von dem Drucke abhängt.

139 **Ungleicher Bewegungszustand der einzelnen Molecüle. Theorie der Dissociation.** Wir haben bisher angenommen, dass die einzelnen Molecüle alle die gleiche Geschwindigkeit haben.

1) Clausius, Pogg. Ann. **105**, 259, 1858.

Dies ist nicht der Fall, denn wenn sie auch momentan die gleiche Geschwindigkeit hätten, so würde diese Gleichheit durch die zahlreichen Zusammenstösse, welche nicht bloss central, sondern auch schief erfolgen, in kürzester Zeit gestört werden. Die im vorigen Paragraphen berechnete Geschwindigkeit c ist diejenige, welche der mittleren Energie der sämmtlichen Molecüle entspricht. Diese Geschwindigkeit der mittleren Energie unterscheidet sich aber von der mittleren Geschwindigkeit v der Molecüle. Wenn wir nämlich die Geschwindigkeiten der Einzelmolecüle mit $c_1, c_2, c_3 \ldots$ bezeichnen, so ist die Geschwindigkeit der mittleren Energie

$$c = \sqrt{\frac{c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 \ldots}{n}},$$

während der Mittelwerth der Geschwindigkeiten gegeben ist durch

$$v = \frac{c_1 + c_2 + c_3 \ldots}{n}.$$

Bezüglich der Vertheilung der Energie und der Geschwindigkeiten auf die Einzelmolecüle hat Maxwell[1]) mittelst der Wahrscheinlichkeitsrechnung ein Gesetz abgeleitet, aus welchem folgt, dass die mittlere Geschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{8}{3\pi}}\, c$, d. i. sehr nahe $= \frac{12}{13}\, c$, ist. Von diesen beiden Werthen abweichend ist endlich noch der wahrscheinlichste Werth w, das ist jene Geschwindigkeit, welche unter allen am häufigsten vorkommt. Nach Maxwell's Gesetz ist

$$w = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\, v = \sqrt{\frac{2}{3}}\, c.$$

Aber nicht allein in der Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung sind die einzelnen Molecüle von einander abweichend, sie können sich noch in einem wichtigen Punkte verschieden verhalten, nämlich in der Energie ihrer inneren Bewegungen. Es ist nämlich leicht einzusehen, dass diese innere Bewegung bei den Zusammenstössen der Molecüle bald vergrössert, bald verkleinert werden kann. Stellen wir uns beispielsweise zwei Molecüle vor, welche aus je zwei Atomen bestehen, welche mit geringer Geschwindigkeit um ihre Molecülschwerpunkte rotiren. Stossen zwei solche Molecüle mit grosser fortschreitender Geschwindigkeit nicht central, sondern streifend an einander, so müssen sie sich gegenseitig in raschere Rotation versetzen, und zwar auf Kosten ihrer fortschreitenden Geschwindigkeit.

Umgekehrt werden zwei rasch rotirende Molecüle, welche mit geringer fortschreitender Geschwindigkeit zusammenstossen, heftig aus einander geschleudert werden, während gleichzeitig ihre Rotations-

[1]) Maxwell, Phil. mag. [4] **19**, 22, 1860.

geschwindigkeit verringert wird. Aehnlich muss es bei schwingenden Bewegungen vorkommen, dass abwechselnd Energie der äusseren Bewegung (Energie des Moleculs) auf Kosten der Energie der inneren Bewegung (Energie der Bestandtheile) gesteigert wird oder umgekehrt.

Da fortwährend bei der enormen Anzahl von Molecülen und Zusammenstössen derselben in einem Gasquantum bald äussere Energie in innere, bald umgekehrt, verwandelt wird, so muss sich ein gewisser dynamischer Gleichgewichtszustand zwischen beiden Verwandlungen einstellen, so zwar, dass das Verhältniss der Energie aller fortschreitenden Bewegungen zur Energie aller Bewegungen der Bestandtheile constant bleibt. Jede Vermehrung der einen Energie würde ja eben jene Zusammenstösse häufiger machen, welche die Umsetzung in die andere Energie bewerkstelligen.

Da wir erkannt haben, dass die Temperatur des Gases der Energie der fortschreitenden Bewegung proportional sei, so sind wir berechtigt, auch für die Energie der inneren Bewegungen den Ausdruck Temperatur einzuführen und einfach von Molecültemperatur und Atomtemperatur zu sprechen. Die Temperatur des Gases ist identisch mit der mittleren Temperatur seiner Molecüle. Damit im Gleichgewicht stehend ist dann jene Atomtemperatur, welche dem Mittelwerth der Energie der Bestandtheile entspricht.

Das zuerst von Clausius eingeführte Princip der ungleichen Molecülzustände hat zwar zur Folge, dass die mathematischen Deductionen eine ungemeine Schwierigkeit erhalten, dagegen hat sich gerade dieses Princip als ein ausserordentlich fruchtbares erwiesen, um eine ganze Reihe sonst unerklärlicher physikalischer und chemischer Vorgänge zu erklären. Wir wollen bei der Beschränktheit des Raumes nur ein Beispiel anführen.

Im §. 56, S. 246 und ausführlicher im §. 99, S. 439 haben wir die von Deville so benannte Erscheinung der Dissociation erwähnt, deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dass ein Gas oder Dampf bei einer bestimmten Temperatur, auch wenn dieselbe noch so lange erhalten wird, ein Gemisch von zersetzten und unzersetzten Molecülen neben einander enthalten kann. So z. B. enthält der Dampf des Schwefelsäurehydrates bei 345° C. ungefähr die Hälfte seiner Molecüle in unzersetztem Zustande, während die andere Hälfte derselben in wasserfreie Säure und Wasser zerfallen ist. Der Verfasser [1]) hat zuerst gezeigt, dass sich dieses Verhalten durch die Ungleichheit der Molecüle erklären lasse. Von allen Molecülen besitzt nur ein Theil jenen niederen Grad der Energie der Bestandtheile (jene niedere Atomtemperatur), welche einen Zusammenhang derselben möglich macht. Die übrigen, deren Energie der Bestandtheile über eine gewisse Grenze gewachsen war, zerfielen in kleinere Molecüle. Da aber die Molecüle

[1]) „Beiträge zur chemischen Statistik" (Pogg. Ann. **131**, 55).

ihre Energievorräthe nicht constant behalten, sondern in Folge der Stösse an einander austauschen, so werden sich stets wieder Theilmolecüle von so geringer Energie vorfinden, dass sie beim Begegnen sich wieder vereinigen und als Ganzes fort existiren können. Es findet also fortwährender Zerfall und gleichzeitig Wiedervereinigung von Molecülen statt. Bei constanter Temperatur halten sich diese Processe das Gleichgewicht. Bei steigender Temperatur überwiegen die Zersetzungen, bei höherer constanter Temperatur tritt wieder Gleichgewicht ein, jedoch das Zahlenverhältniss der zersetzen und unzersetzten Molecüle ist ein anderes geworden. Auch die Massenwirkung, die reciproken Reactionen und verwandte Erscheinungen hat der Verfasser mit Hülfe dieses Princips erklärt; die Verfolgung dieses Gegenstandes würde uns hier zu weit in das chemische Gebiet abführen.

Diffusion der Materie, des Moments und der Energie. 140

Die kinetische Gastheorie hat eine Reihe glänzender Bestätigungen erhalten durch die Untersuchungen dreier, zwar ganz verschiedener, aber doch verwandter Erscheinungen, auf deren Darlegung wir leider Verzicht leisten müssen, da die mathematischen Hülfsmittel und der dazu nöthige Raum uns hier fehlen. Der Wichtigkeit des Gegenstandes wegen wollen wir aber doch versuchen, eine Andeutung über denselben zu geben.

Lagert man in einem Gefässe, am passendsten in einer verticalen Röhre mit einem in der halben Höhe angebrachten Schieber, zwei verschiedene Gase über einander, so vermischen sich dieselben einige Zeit nach Oeffnung des Schiebers, z. B. binnen einer Stunde, mehr oder weniger vollständig. Dies tritt auch dann ein, wenn das leichtere Gas über dem schwereren sich befindet. Durch Verschliessen des Schiebers und nachheriges Analysiren der Gasgemenge kann untersucht werden, wie viel von jedem Gase zu dem anderen übergetreten ist. Dieser Vorgang wird freie Diffusion oder Diffusion im engeren Sinne genannt. Es ist zweckmässig, die Diffusion durch poröse Wände oder durch Oeffnungen durch die Bezeichnungen Transfusion oder Effusion zu unterscheiden. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Gase gegen einander diffundiren, wird durch eine Zahl, genannt Diffusionsconstante oder Diffusionscoëfficient, ausgedrückt.

Dieselbe ist gleich der Anzahl Cubikmeter Gas, welche durch eine Röhre von 1 m Länge und 1 qm Querschnitt binnen einer Stunde gegen ein zweites Gas hindurchgeht, wenn beide Gase während des Versuches an der Eintrittsstelle den Partialdruck gleich einer Atmosphäre, am anderen Ende den Partialdruck gleich Null besitzen.

Diese Diffusion nun wird erklärt durch die fortschreitende Bewegung der Gasmolecüle, und es ist den Physikern Maxwell, Clausius und insbesondere J. Stefan gelungen, die von Losschmidt experimentell gefundenen Gesetze mit den theoretischen Folgerungen der

Gastheorie in Einklang zu bringen. Loschmidt fand, dass der Diffusionscoëfficient dem Gesammtdruck der Gase verkehrt und dem Quadrate der absoluten Temperatur direct proportional und ausserdem vom Moleculargewicht abhängig ist.

Wären bei dem beschriebenen Vorgange die beiden Gase dieselben, so würden ebenfalls Molecüle hin und her diffundiren. Die Diffusion fände also ebenfalls statt, aber sie wäre nicht erkennbar, da die Molecüle sich nicht unterscheiden lassen. Die verschiedene materielle Beschaffenheit der Molecüle ist es also, welche gestattet, ihre Bewegung messend zu verfolgen; daher der Name Diffusion der Materie im Gegensatz zu einem anderen nun zu besprechenden Diffusionsprocesse.

Es ist möglich, bei Anwendung nur eines Gases den Molecülen der einen Schicht desselben eine Eigenschaft zu ertheilen, welche sie beim Uebertritte in die andere Schicht mit sich führen und welche gestattet, ihre Bewegungen zu studiren. Diese Eigenschaft ist eine horizontale (zur Diffusionsrichtung senkrechte) Geschwindigkeit.

Denkt man sich z. B. eine horizontale Luftschicht in horizontaler Richtung bewegt, so werden die in die Nachbarschichten oberhalb und unterhalb übertretenden Molecüle ihre horizontale Geschwindigkeit und damit ihr Bewegungsmoment mit sich nehmen. Andererseits werden die aus den ruhig stehenden Nachbarschichten in die bewegte Luftschicht übertretenden Molecüle daselbst ihre relativ rückläufige Horizontalbewegung behalten. Die Folge hiervon wird dann sein müssen, dass die überdiffundirten bewegten Molecüle durch ihre Stösse gegen die ruhig stehenden dieselben in der nämlichen Richtung in Bewegung setzen und dass andererseits die bewegten Molecüle durch die unter sie hineindiffundirten Molecüle in ihrer horizontalen Bewegung gehemmt resp. verlangsamt werden. Die Luftschichten wirken demnach auf einander ähnlich ein, als wenn sie sich reiben würden, wie etwa zwei Körper mit rauhen Flächen, von denen der eine am anderen vorbeigeschoben wird. Man nennt daher diesen Vorgang die innere Reibung der Gase oder, da es sich dabei um die Uebertragung eines Bewegungsmomentes handelt, die Diffusion des Momentes. Gemessen wird die innere Reibung oder, wie man auch sagt, die Zähigkeit einer (tropfbaren oder gasförmigen) Flüssigkeit durch den Reibungs- (Zähigkeits-) coëfficienten. Die Bedeutung desselben können wir uns in folgender Weise klar machen.

Wir denken uns eine Flüssigkeit zwischen zwei Horizontalebenen vom Abstande d enthalten. Die untere Grenzebene denken wir uns in Ruhe, die obere mit einer Geschwindigkeit c in paralleler Richtung zur unteren Ebene in Bewegung. Wenn nun die unterste Flüssigkeitsschicht die Geschwindigkeit Null, die oberste die Geschwindigkeit c besitzt, so wird nach einiger Zeit durch die Reibung ein stationärer Zustand eintreten, der darin besteht, dass die Geschwindigkeit jeder

Schicht ihrem Abstande von der unteren Ebene proportional ist. Die horizontale Kraftcomponente, mit welcher die Flächeneinheiten der beiden Grenzschichten auf einander einwirken, ist dann proportional dem Quotienten $\frac{c}{d}$, sie ist nämlich der Geschwindigkeitsdifferenz direct, dem Abstande verkehrt proportional. Nennen wir diese Kraft f, so ist also

$$f = \mu \frac{c}{d}.$$

Wählen wir $c = 1$ und $d = 1$, so ist $\mu = f$ gleich dem Reibungscoëfficienten. Reibungscoëfficient ist also die Grösse der Kraft, mit welcher zwei um die Länge Eins von einander abstehende parallele Ebenen vom Flächeninhalte Eins, welche sich mit der Geschwindigkeit Eins an einander vorbeibewegen und deren Zwischenraum von der betreffenden Flüssigkeit ausgefüllt ist, auf einander einwirken.

Messen wir diese Kraft durch die gewöhnliche Einheit der Masse (Gramm), der Länge (Centimeter) und der Zeit (Secunde), so erhalten wir den Reibungscoëfficienten im dynamischen Maasse; man wählt aber auch die Masse der Volumeinheit der Substanz zur Einheit und nennt den so bestimmten Coëfficienten ν den nach kinetischem Maasse gemessenen (Maxwell). Ist s die Dichte, d. h. die Masse der Volumeinheit, so gilt demnach $\mu = \nu s$. So z. B. ist nach Maxwell für Luft von 0^0 $\mu = 0{,}0001878$, das heisst also, wenn im Abstande von 1 cm zwei Ebenen von 1 qcm mit der Geschwindigkeitsdifferenz von 1 cm pro Secunde an einander vorbeibewegt werden, so wirken sie durch die Reibung der dazwischen liegenden Luftschichten auf einander mit einer Kraft, welche einem Gramm eine Beschleunigung von 0,0001878 cm verleihen würde.

Die Theorie hat nun ergeben und die Versuche haben es bestätigt, dass der Reibungscoëfficient ν vom Drucke ganz unabhängig, aber der absoluten Temperatur proportional ist. Es folgt daraus, dass ν dem Quadrate der absoluten Temperatur direct, dem Drucke verkehrt proportional sein muss (weil ja s der absoluten Temperatur verkehrt proportional ist). Die Theorie der inneren Reibung hat auch dazu geführt, die S. 586 angeführten absoluten Zahlenwerthe der mittleren Weglängen der Molecüle zu erhalten.

Eine dritte Art Diffusion ist die Diffusion der Energie, welche identisch ist mit der Wärmeleitung der Gase. Schichtet man nämlich zwei Gase über einander, deren Molecüle sich nur durch den Werth der Energie ihrer Molecüle, d. i. ihre Temperatur, unterscheiden, so übertragen die hin- und herfliegenden Molecüle ihren Mehr- oder Minderbetrag von Energie und bringen dadurch die Wärmeleitung zu Stande. Es ist mit Hülfe der kinetischen Gastheorie gelungen, auch

die hier einschlägigen Gesetze nicht allein zu erklären, sondern dieselben auch vorauszubestimmen, noch bevor sie durch genaue Versuche bestätigt worden sind. Wir kommen auf die Wärmeleitung im nächsten Capitel zu sprechen.

Die drei Arten der Diffusion stehen mit einander in engem Zusammenhange, sie vermitteln den Ausgleich dreier Eigenschaften der Medien: der materiellen Beschaffenheit, der Geschwindigkeit, der Temperatur.

In allen drei Fällen ist es die fortschreitende Bewegung der Molecüle, welche den Ausgleich vermittelt. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Ausgleich erfolgt, ist jedesmal proportional der absoluten Temperatur und umgekehrt proportional der Dichte.

Näheres hierüber findet man in den Originalabhandlungen von Clausius, Maxwell, Losschmidt, Stefan, Boltzmann, O. E. Meyer und Anderen, sowie in des letzteren Lehrbuch „Die kinetische Theorie der Gase“.

141 **Die Wärmebewegung in festen und tropfbarflüssigen Körpern.** Nach Clausius' Theorie (Gesammelte Abhandlungen II, S. 236) haben wir uns darüber folgende Vorstellungen zu machen:

„Im festen Zustande ist die Bewegung der Art, dass sich die Molecüle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte auf sie einwirken, ganz zu verlassen. Die Bewegung lässt sich also bei festen Körpern als eine vibrirende bezeichnen. Indess kann sie doch noch von sehr complicirter Art sein. Erstens können die Bestandtheile eines Molecüls unter sich, und zweitens die ganzen Molecüle als solche vibriren und die letzteren Vibrationen können wieder in Hin- und Herbewegungen des Schwerpunktes und in Drehungsschwingungen um den letzteren bestehen. In solchen Fällen, wo äussere Kräfte auf den Körper wirken, z. B. bei Erschütterungen, können die Molecüle auch bleibend in andere Lagen kommen.

„Im flüssigen Zustande haben die Molecüle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen und auch der Schwerpunkt kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die aus einander treibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältniss zu der gegenseitigen Anziehung der Molecüle nicht stark genug, um dieselben ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molecül an bestimmten Nachbarmolecülen, aber es verlässt diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, welche es von anderen Molecülen erleidet, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolecülen. Es findet also in der Flüssigkeit eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Molecüle statt, aber so, dass die Molecüle dadurch nicht aus einander getrieben werden,

sondern sich auch ohne äusseren Druck innerhalb eines gewissen Volums halten."

Mit dieser Theorie der Aggregatzustände hängt aufs Engste die Erklärung der Uebergänge aus einem Zustande in den anderen zusammen und auch hier spielt die Ungleichheit der Molecüle eine wichtige Rolle. Bezüglich der Verdampfung hat schon Clausius folgende Erklärung gegeben. Durch günstiges Zusammentreffen der molecularen Bewegungen kann an der Oberfläche einer tropfbaren Flüssigkeit eine Anzahl Molecüle fortgeschleudert werden, so dass dieselben als Gasmolecüle auftreten, also sich geradlinig fortbewegen, bis sie irgendwo anstossen. Ist der darüber stehende Raum begrenzt, so wird die Anzahl der gasförmig gewordenen Molecüle zunächst immer mehr anwachsen. Ihre Stösse gegen die Wände bringen den „Dampfdruck" hervor. Aber auch auf die Flüssigkeitsoberfläche werden die Molecüle stossen. Dort werden sie entweder reflectirt oder zurückbehalten, je nachdem die Grösse der Energie an der getroffenen Stelle gross oder klein ist. Der Vorrath gasförmig gewordener Molecüle wird nun so lange zunehmen, bis ebenso viele Molecüle in gleicher Zeit von der Oberfläche ausgehen, als dahin zurückkehren. Dadurch erklärt sich die Maximalspannkraft der gesättigten Dämpfe sowie der Umstand, dass eine andere über der Flüssigkeit stehende Gasart eine Verdampfung nicht hindern kann (Dalton's Gesetz §. 51). Auch die Seite 222 erwähnte Benetzung der Wände und den Einfluss derselben auf die Spannkraft hat Clausius auf diese Weise erklärt.

Beim Sieden ist der Sachverhalt ein anderer. Da handelt es sich um die Bildung der Dampfblasen innerhalb der Flüssigkeit. Ein durch zufälliges Zusammentreffen günstiger Umstände zuerst entstandener Raum zwischen den bei der Erhitzung lebhafter bewegten Flüssigkeitsmolecülen (oder eine vorher vorhandene Gasblase) kann sich nur dann zu einer Dampfblase vergrössern, wenn durch die Stösse der in diesen Raum eingedrungenen gasförmig gewordenen Molecüle auf die umgebenden Flüssigkeitswände der ganze äussere Druck überwunden wird, wobei es dann keinen Unterschied machen kann, woher derselbe stammt. Daher erklärt sich die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Drucke, sowie auch die Erscheinung des Ueberhitzens und der Aufhebung der Ueberhitzung durch eingeführte Spuren von gasförmigen Körpern. Es kann nämlich, da die Entstehung des ersten Hohlraumes eigentlich eine zufällige Erscheinung ist, die Temperatur über den eigentlichen Siedepunkt steigen, ohne dass ein solcher Hohlraum sogleich entstehen muss. Ist er aber einmal von selbst entstanden, oder künstlich herbeigeführt, so muss sich die Dampfblase rasch vergrössern, da bei Temperaturen über dem Siedepunkte viel mehr Molecüle in den Dampfraum stürzen, als aus diesem in die Flüssigkeit zurückkehren (§. 53).

Gelöste Körper, z. B. Salze, verhindern durch ihre Anziehung das

Fortfliegen von Dampfmolecülen. Kommt also gesättigter Wasserdampf mit einer gleich heissen Salzlösung in Berührung, so giebt er an diese mehr Molecüle ab, als er aufnimmt. Das Gleichgewicht wird also erst dann eintreten, wenn entweder die Anzahl der Dampfmolecüle im Verhältniss zum Raume eine geringere geworden ist, oder wenn man die Temperatur der Salzlösung steigert. Dies erklärt die höhere Siedetemperatur der Lösungen, die geringere Spannkraft ihrer Dämpfe und die Thatsache, dass der von Salzlösungen aufsteigende Dampf ein überhitzter ist (§. 54).

Die Verdampfungswärme erklärt sich durch den Aufwand von Energie. Da nämlich durch die Verdampfung stets diejenigen Molecüle der Flüssigkeit entzogen werden, welche die grösste Energie besitzen, so muss die mittlere Energie der zurückbleibenden geringer werden (abkühlende Wirkung der Verdampfung). Soll dieselbe also auf gleicher Höhe erhalten bleiben, so muss Energie von aussen (in Form von Wärme) zugeführt werden (§. 91).

Ganz analog verhält es sich beim Schmelzprocess.

Das Schmelzen besteht nach dieser Theorie darin, dass die Molecüle des festen Körpers, welche mit ihrem Schwerpunkte an einen bestimmten Platz gebunden sind, diesen verlassen und eine fortschreitende Bewegung annehmen. Sind alle Molecüle des festen Körpers im gleichen Bewegungszustande, was am ehesten bei krystallisirten reinen Körpern zutreffen wird, so werden sie bei Zufuhr von Energie auch gleichzeitig jenen Temperaturpunkt erreichen, wo sie ihre festen Plätze verlassen, d. h. flüssig werden. Sind die Molecüle jedoch momentan mit verschieden grosser Energie ihrer vibrirenden Bewegung behaftet, sind sie unregelmässig angeordnet oder mit Molecülen verschiedener Art vermischt, so ist bei Zufuhr von Energie von aussen eher wahrscheinlich, dass einige Molecüle vor den anderen die Freiheit erlangen und dass allmälig immer mehrere derselben flüssig werden. Dies wird also bei nicht krystallisirten, bei unreinen resp. gemengten festen Körpern am ehesten der Fall sein.

In der That sind die krystallisirten reinen Körper diejenigen, welche am häufigsten einen normalen, scharf begrenzten Schmelzpunkt haben, während die Gemenge meistens erst eine Periode der Erweichung durchmachen, ehe sie vollständig schmelzen (§. 35, 36). Doch auch bei reinen krystallisirten Körpern ist die Temperatur des beginnenden Schmelzens und die der vollendeten Schmelzung nicht ganz dieselbe, selbst beim Eise scheint dies nicht ganz genau der Fall zu sein. Wir nehmen daher an, dass auch in diesem die Molecüle nicht alle gleichzeitig genau denselben Bewegungszustand besitzen. Einige Grade unter Null sind wahrscheinlich alle Eismolecüle fest, d. h. mit ihrem Schwerpunkte an bestimmte Plätze gebunden. Das Eis ist dann hart und zeigt keine Fähigkeit zu Formveränderungen und zum Zusammengefrieren sich berührender Stücke und leitet die Elektricität nicht.

Sobald man aber dasselbe nahe zum Schmelzen erwärmt, wird es weich (leitet die Elektricität), lässt sich durch allmäligen langandauernden Druck biegen und formen und zeigt ausserdem die Eigenschaft, dass zwei sich berührende Stücke an einander gefrieren. Diese letztere Erscheinung wird die Regelation des Eises genannt.

Man hat dieselbe dadurch erklärt, dass die sich berührenden Eisstücke sich drücken und da durch Drucksteigerung der Schmelzpunkt erniedrigt wird (§. 39), so muss an den gedrückten Stellen das Eis schmelzen, und das so gebildete Wasser muss an den nicht gedrückten Stellen wieder gefrieren. Diese Erklärung passt auf die meisten Experimente, welche man über die Regelation des Eises machen kann, und ist sicher stichhaltig; aber sie ist nach der Meinung des Verfassers nicht ausreichend, denn es giebt auch Regelationserscheinungen ohne Drucksteigerung. Diese erklären sich dann folgenderweise: Das dem Schmelzen nahe gebrachte Eis enthält neben festen Molecülen bereits eine Anzahl flüssiger. In Folge der molecularen Bewegungen tauschen die Molecüle aber fortwährend ihre Bewegungszustände, also auch die Aggregatszustände gegenseitig aus; so kann es kommen, dass innerhalb einer gewissen Zeit alle Molecüle an der Oberfläche des Eises einmal abwechselnd flüssig und wieder fest waren und daher Gelegenheit hatten, ihre Lage zu ändern. Ein in Wasser derselben Temperatur befindliches Eisstück kann deshalb seine Form ändern, ohne dass Temperaturschwankungen stattgefunden haben. Folglich können auch zwei Eisstücke zusammengefrieren, die sich ohne Druck berühren. Diese Erklärung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch eine analoge Erscheinung, die der Verfasser Rekrystallisation genannt hat und welche an Krystallen von Salzen innerhalb deren gesättigter Lösung zu beobachten ist. Ein Alaunkrystall z. B. ändert seine Gestalt innerhalb seiner gesättigten Lösung, wenn dieselbe auch durch Schneeumgebung auf das Sorgfältigste vor Temperaturänderungen geschützt wird, und mehrere sich berührende Alaunstücke krystallisiren unter solchen Umständen an den Berührungspunkten zusammen. Gepulvertes Jod verwandelt sich bei constanter Temperatur in verschlossenen Gefässen allmälig in grössere Jodkrystalle. Hierher gehört auch die Beobachtung von Müller-Erzbach[1]), dass Krystalle wasserhaltigen Chlorcalciums eine grosse Plasticität besitzen und durch blosses Aufeinanderliegen fest zusammenbacken, obwohl jedes Austreten von Wasser oder Schmelzen ausgeschlossen ist. Auch die Erscheinungen am Gletschereise gehören hierher.

(Ausführlicheres über diese und verwandte Erscheinungen in den Abhandlungen des Verfassers „Neue Theorie der Regelation“ 1869 und „Ueber den weichen Aggregatzustand, Regelation und Rekrystallisation 1876“, Wien. Akad. Ber. Bd. LIX und LXXIII.)

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **21** [4], 553, 1896.

Das Vorhandensein ungleicher Bewegungszustände unter den Molecülen sowohl fester, insbesondere aber flüssiger und gasförmiger Körper folgt auch aus den bei diesen auftretenden Dissociationserscheinungen und dem Vorkommen sogenannter reciproker Reactionen. (Vergl. die Abhandlungen des Verfassers in Pogg. Ann. Bd. CXXXI u. Jubelband.)

Werfen wir einen kurzen Rückblick auf das behandelte Capitel, das wir wegen Raummangels hier abschliessen müssen. Aus dem über die kinetische Gastheorie Vorgetragenen können wir ersehen, dass dieselbe alle wichtigen Gesetze über die Gase (das Gesetz von Mariotte und Gay-Lussac, von Avogadro, von Dalton, das Diffusionsgesetz, die Gesetze über die innere Reibung, Wärmeleitung, Dissociation etc.) befriedigend erklären lässt. Wir fügen hinzu, dass selbst die Abweichungen von dem Gesetze Mariotte-Gay-Lussac, das Gesetz van der Waals, dann gewisse Beziehungen zur Capillarität, zur Regelation u. s. w. damit in Einklang zu bringen sind. Auch ist es gelungen, sichere Schlüsse über die Geschwindigkeit der Molecüle, über deren mittlere Weglänge, über die Zahl der Zusammenstösse, dann sogar noch, wenn auch mit weniger Sicherheit, über die absolute Grösse und Anzahl der Molecüle zu ziehen[1]. Eine Theorie, die so Vieles leistet, ist gewiss von hohem Werthe. Sollte es einst gelingen, die ganze atomistische Vorstellung von der Constitution der Materie durch eine andere zu ersetzen, etwa die discreten Atome oder Molecüle durch Wirbel innerhalb einer continuirlichen Materie zu erklären, so wird man die Ergebnisse der atomistischen Theorie aus ihrer Sprache in die der neuen Theorie übersetzen; sie werden dadurch aber nicht ihren Werth verlieren, ebenso wenig als die Aufstellungen Black's über Wärmemenge und Wärmecapacität ihren Werth verloren haben, nachdem man von der Stofftheorie der Wärme zur dynamischen Theorie derselben übergegangen ist.

[1]) Loschmiedt (Wien. Akad. Ber. **52**, 395, 1865) berechnete den Durchmesser eines Molecüls Wasser zu 44^{-9} cm, eines Molecüls Chlor zu 96^{-9} cm, welche Werthe mit später von F. Exner und von G. Jäger berechneten in der Grössenordnung befriedigend übereinstimmen. Für die Anzahl der Gasmolecüle, welche bei 0^0 und einer Atmosphäre im Cubikcentimeter enthalten sind, ergab sich die Zahl von 21 Trillionen $= 21{,}10^{18}$ (Winkelmann's Handbuch **2** [2], 605). Um diese Zahl zu zählen, brauchte man, wenn man pro Minute 100 zählte, rund viermalhunderttausend Millionen Jahre.

Siebentes Capitel.

Von der Wärmeleitung.

Allgemeine Thatsachen über Wärmeleitung. Die Wärme kann sich auf zweierlei Weise ausbreiten, durch Wärmeleitung und durch sogenannte Wärmestrahlung. 142

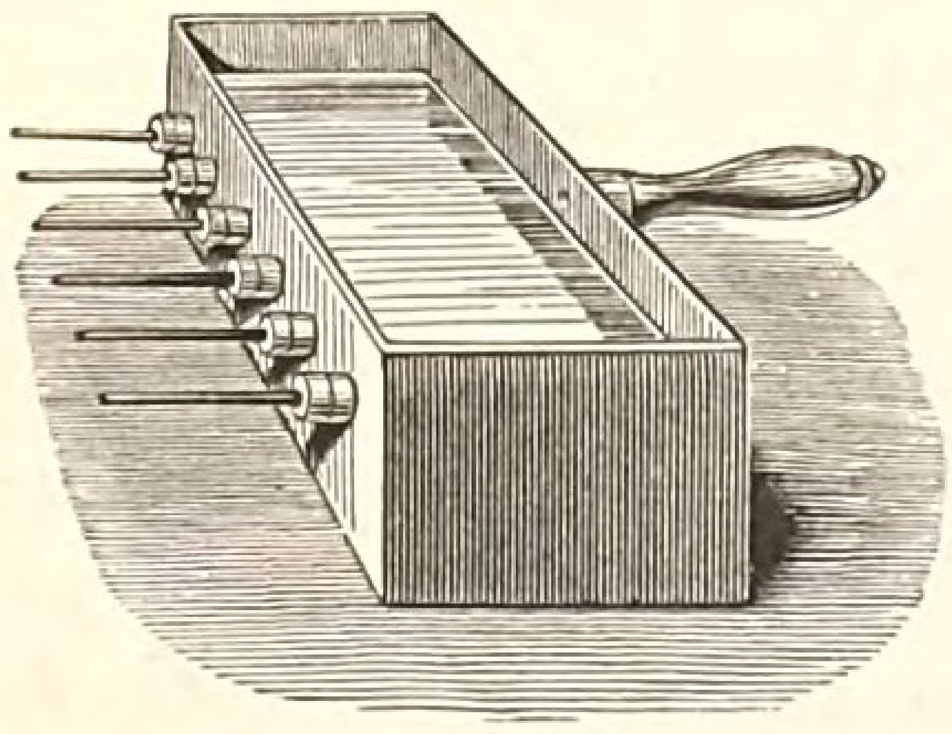
Ist ein warmer Körper mit einem kalten in unmittelbarer Berührung, so geht Wärme aus dem ersteren in den letzteren über und man nennt dieselbe während dieser Bewegung geleitete Wärme. Diese geleitete Wärme ist nun wirklich Wärme und bleibt dieses auch während ihrer Bewegung. Die hierher gehörigen Erscheinungen und Gesetze gehören daher auch zur Wärmelehre. Nicht so ist es mit der Wärmestrahlung. Wir können allerdings die Thatsache constatiren, dass ein heisser und ein kalter Körper, die durch einen dritten Körper von gewisser Beschaffenheit, z. B. durch eine Luftschicht oder auch durch einen leeren Raum, getrennt sind, gegenseitig sich abkühlen und erwärmen, dass der heisse Körper Wärme verliert, der kalte solche gewinnt; allein wir sind nicht berechtigt, anzunehmen, dass dabei die Wärme nie aufgehört habe, das zu sein, was sie war. Im Gegentheil, es folgt aus der Thatsache, dass diese Art der Fortpflanzung der Wärme auch durch den leeren Raum hindurch stattfindet, wo es keine Molecüle giebt, der Schluss, dass wir es dabei mit keiner Molecularbewegung, also auch nicht mit „Wärme" zu thun haben, deren Wesen ja eben, im Sinne der kinetischen Gastheorie, in einer Molecularbewegung beruht. Mit einem Worte, die sogenannte strahlende Wärme ist gar keine Wärme, sie ist, wie wir hören werden, eine aus der Wärme entstandene und auch wiederum in Wärme verwandelbare Bewegung des Aethers, also eine Erscheinung, welche derjenigen des Lichtes zugehört, und daher consequenter Weise in der Optik abzuhandeln wäre.

Wir wollen uns in diesem Capitel mit der Leitung der Wärme beschäftigen. Eine Menge alltäglicher Erfahrungen lehrt uns,

dass in Beziehung auf die Leichtigkeit, mit welcher die Wärme in einen Körper übergeht und sich durch seine Masse verbreitet, eine grosse Ungleichheit zwischen verschiedenen Körpern stattfindet; in manchen verbreitet sich die Wärme ausserordentlich leicht, während in anderen die Wärme weniger leicht von einem Theilchen zum anderen übergeht. Ein brennendes Schwefelhölzchen kann man zwischen den Fingern halten, ohne nur eine Temperaturerhöhung des Holzes zu fühlen, die hohe Temperatur des brennenden Endes theilt sich also nicht so leicht der übrigen Masse des Holzes mit, das Holz ist ein schlechter Wärmeleiter; einen gleich langen Metalldraht aber, den man an dem einen Ende glühend gemacht hat, kann man am anderen Ende nicht anfassen, ohne sich zu verbrennen, die Wärme verbreitet sich also leicht von dem glühenden Ende aus durch das ganze Drahtstück; das Metall ist also ein guter Wärmeleiter.

Um zu zeigen, wie ungleich die Fähigkeit verschiedener Körper ist, die Wärme fortzuleiten, kann man den Fig. 291 dargestellten, von Ingenhouss angegebenen Apparat anwenden. In die eine Seitenwand eines Kastens von Blech sind mehrere aus den zu vergleichenden Substanzen verfertigte Stäbchen eingesteckt, welche sämmtlich gleichen Durchmesser haben müssen und sämmtlich mit einer Schicht von Wachs überzogen sind; wenn man nun kochendes Wasser oder heisses Oel in den Kasten giesst, so wird die Wärme auch mehr oder weniger weit in die Stäbchen vordringen und den Wachsüberzug schmelzen. Nehmen wir an, das eine Stäbchen sei von Kupfer, eines von Eisen, ein drittes von Blei, das vierte von Glas, das letzte von Holz, so wird die Wachsschicht des Kupferstäbchens schon vollständig bis ans Ende geschmolzen sein, während bei allen anderen Stäbchen die Schmelzung des Wachses noch nicht so weit vorgeschritten ist; das Kupfer ist also unter diesen fünf Körpern der beste Wärmeleiter. Für das Eisenstäbchen schreitet die Schmelzung des Wachses rascher voran, als für das Bleistäbchen, und während das Wachs auf dem Kupferstabe ganz weggeschmolzen ist, ist die Wachsschicht auf dem Glasstabe nur auf eine sehr unbedeutende Strecke geschmolzen, an dem Holzstäbchen ist aber kaum ein Anfang des Schmelzens wahrzunehmen, das Holz ist also in der That unter diesen Körpern der schlechteste Wärmeleiter.

Fig. 291.



Als einfacher Vorlesungsversuch empfiehlt sich nach Tyndall auch der folgende.

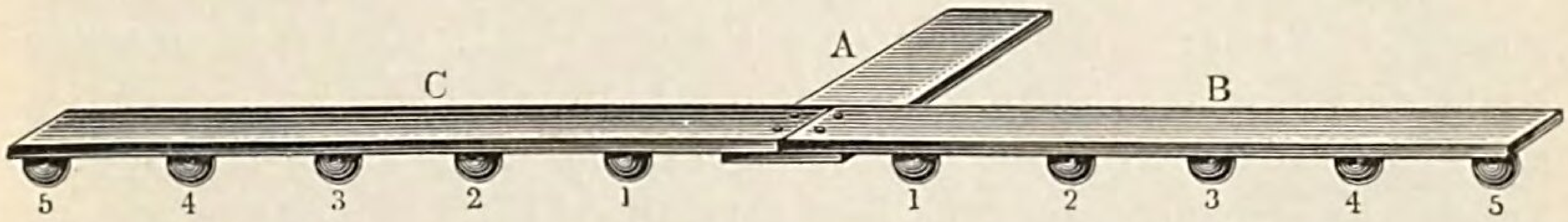
Ein Kupferstreifen B, Fig. 292, und ein gleich dicker Eisenstreifen C sind mit ihren Enden auf den Kupferstreifen A aufgenietet. In gleichen Abständen sind unterhalb der Stäbe steinerne Kugeln mit

Wachs angeklebt. Wird nun der Stab A erhitzt, so verbreitet sich die Wärme schneller längs des Kupfers als längs des Eisens und es fallen von ersterem mehr Kugeln ab als von letzterem.

Unter allen Körpern sind die Metalle die besten, Asche, Seide, Haare, Federn, Wolle etc., überhaupt die lockeren Körper, die schlechtesten Wärmeleiter.

Im praktischen Leben machen wir von der guten oder schlechten Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Körper zahlreiche Anwendungen.

Fig. 292.



Gegenstände, die man vor Erkaltung schützen will, umgiebt man mit schlechten Wärmeleitern; man umwickelt Bäume und Sträucher im Winter mit Stroh, um sie vor dem Erfrieren zu schützen; unsere Kleider halten warm, weil sie aus schlechten Wärmeleitern verfertigt sind. Um das Eis in unseren Eiskellern zu conserviren, wird es mit schlechten Wärmeleitern umgeben und mit Stroh zugedeckt, um das Eindringen der Wärme von aussen her zu verhindern.

Ebenso verzögern wir in den feuerfesten Cassen den Zutritt der Wärme, indem wir die hohlen Zwischenräume der doppelten Wände mit Asche ausfüllen.

Wenn wir in einem Zimmer, dessen Gegenstände wie gewöhnlich eine Temperatur weit unterhalb der Körpertemperatur besitzen, nach einander die metallene Thürklinke, die hölzerne Tischplatte und die Polsterung der Möbel betasten, so erscheinen uns dieselben sehr ungleich warm. Das Metall entzieht uns wegen seiner besseren Wärmeleitung viel mehr Wärme als der schlecht leitende Möbelstoff. Die Luft selbst endlich erscheint uns bei 16 bis 20° C., obwohl sie viel kälter ist als unsere Körperoberfläche, noch ganz behaglich, was sich durch ihr sehr geringes Wärmeleitungsvermögen erklärt. In einem Raume, der auf eine höhere als die Körpertemperatur erhitzt ist, kehren sich diese Erscheinungen um. Metalle erscheinen uns daselbst heisser als schlechte Wärmeleiter. Tyndall berichtet, dass Blagden und Chantrey sich innerhalb eines Backofens ungefährdet einer Temperatur aussetzen konnten, welche den Siedepunkt des Wassers bedeutend überstieg. Hätten diese Männer in demselben Raume Metalle berührt, so würden sie sich sofort Brandwunden zugezogen haben.

Wird einem schlechten Wärmeleiter von geringen Dimensionen, der sich in unmittelbarer Berührung mit einer grösseren Masse eines guten Wärmeleiters befindet, durch eine Wärmequelle hoher Temperatur Wärme zugeführt, so schützt der gute Wärmeleiter den schlechten vor Erreichung einer hohen Temperatur, indem er durch rasches Ent-

führen der Wärme ihre Anhäufung verhindert. Ersetzt man dagegen den guten Wärmeleiter durch einen schlechten, so verschwindet dieser Schutz ganz oder theilweise.

Wickelt man eine glatte Bleikugel in dünnes Papier, so dass dasselbe recht glatt anliegt, so gelingt es bei einiger Vorsicht, die Bleikugel über der Spitze einer Flamme zu schmelzen, ohne dass das Papier verbrannt wird. Wickelt man aber dasselbe Papier über eine Holzkugel, so verbrennt es gleich.

In einem aus geleimtem Papier hergestellten Schächtelchen, das man mit Wasser gefüllt über eine Flamme hält, lässt sich dasselbe leicht zum Sieden bringen. Dass dünne Späne sich leichter entzünden, als dicke Stücke Holz, beruht auf demselben Grunde. Wir erinnern an das Experiment mit dem fein vertheilten Eisen (§. 99), sowie an die mehrfach beobachtete gefährliche Thatsache, dass Lampenhadern, welche das aufgenommene Oel in fein vertheiltem Zustande der oxydirenden Wirkung der Luft aussetzen, sich durch langsame Oxydation bis zur Entzündung erhitzen können, während dies bei grösseren Oelmassen nicht vorkommt.

Endlich beruht auf dem eben besprochenen Princip eine segensreiche Erfindung des englischen Physikers Davy, die Davy'sche Sicherheitslampe. Um deren Wirksamkeit zu begreifen, schicken wir ein einfaches Experiment mit einem kupfernen oder messingenen Drahtgeflecht voraus, welches mindestens 50 bis 60 Maschen auf den Quadratcentimeter besitzt. Halten wir ein solches Drahtnetz in eine Gasflamme, Fig. 293, so erscheint letztere wie abgeschnitten. Das Metall entzieht den Flammengasen so viel Wärme, dass sie bis unter ihre Entzündungstemperatur abgekühlt werden. Halten wir das Drahtnetz in den nicht entzündeten Gasstrom, so können wir das Gas oberhalb des Netzes anzünden, ohne dass sich die Flamme unterhalb des Netzes verbreitet, Fig. 294.

Fig. 293.

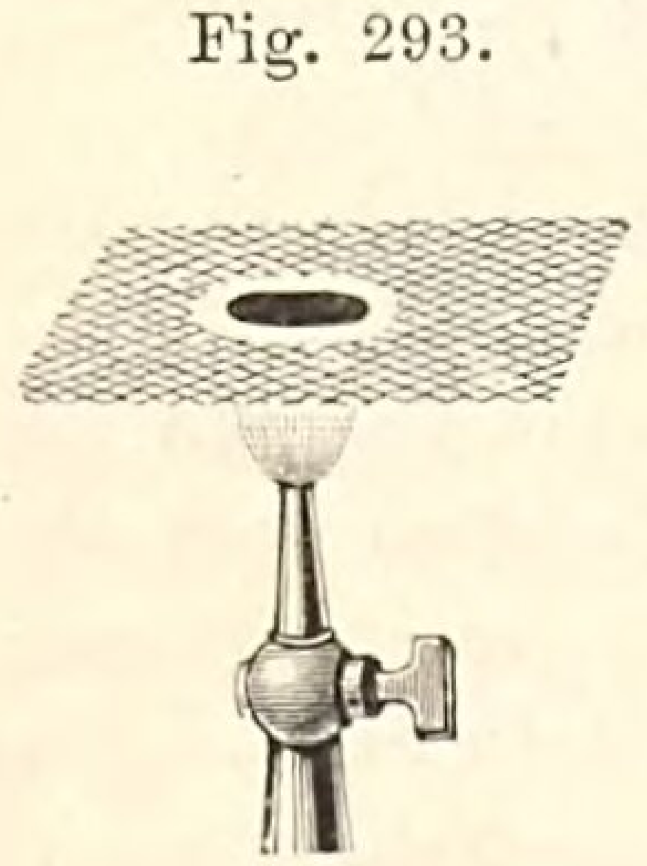
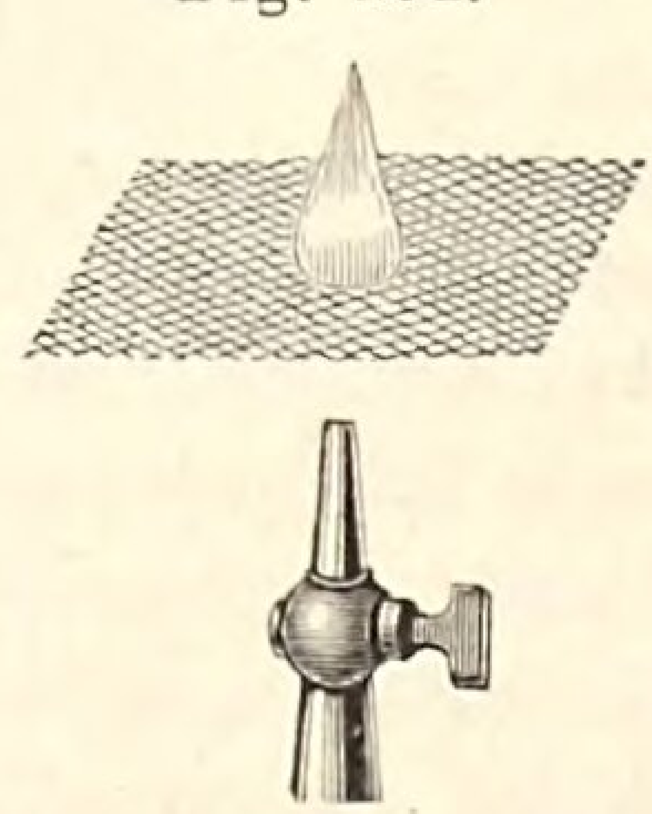


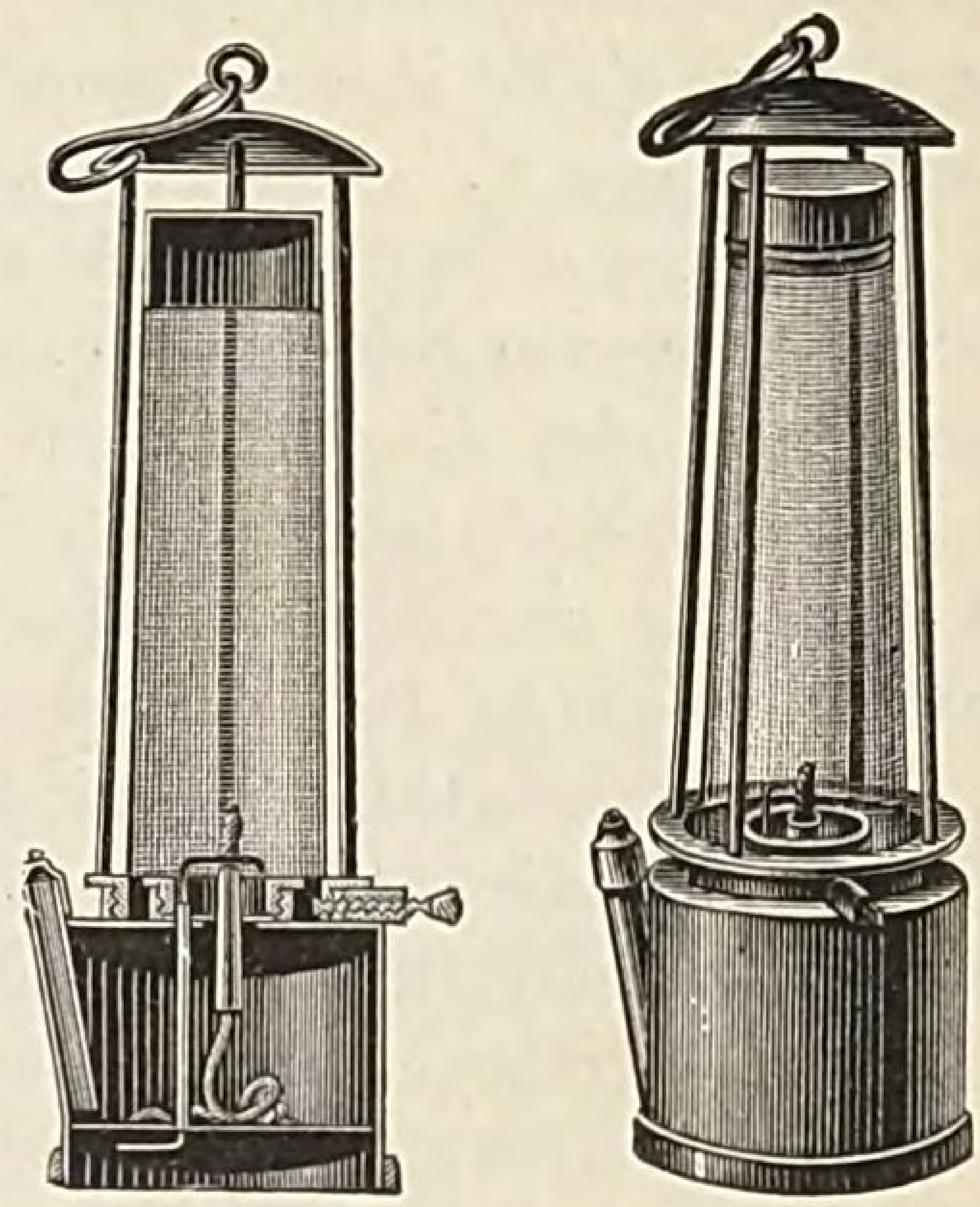
Fig. 294.



Die Davy'sche Sicherheitslampe, Fig. 295, ist eine einfache Oellampe, deren Flamme von einem cylindrisch gebogenen Drahtnetz umgeben ist; der obere Theil des Cylinders ist durch einen Deckel von Messingblech geschlossen. Zweckmässiger, weil besser leuchtend, sind solche Lampen, welche im unteren Theile mit Glas und nur im oberen Theile mit Drahtnetz umgeben sind. Durch dieses Drahtnetz pflanzt sich nun die Verbrennung nicht nach aussen fort, wenn man auch in eine mit Kohlenwasserstoff beladene Atmosphäre kommt, wie sie sich

öfters in Kohlenbergwerken findet, obgleich das ins Innere des Drahtcylinders eingedrungene Gas mit blauer Flamme brennt.

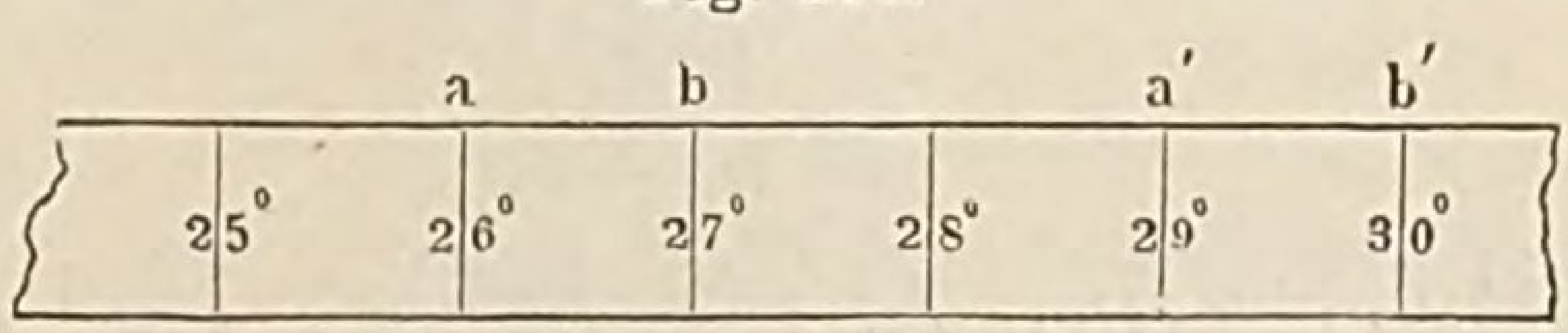
Fig. 295.



Auch zum Betreten solcher Räume, in welchen Dämpfe leicht entzündlicher Flüssigkeiten, wie Aether, Benzin, Petroleum, verbreitet sind, eignen sich diese Sicherheitslaternen. Um ihre Wirksamkeit zu zeigen, giesst man auf den Boden einer grossen Glasglocke, deren nach aufwärts gekehrte Mündung man lose bedeckt hat, einige Tropfen Aether. Stellt man dann die angezündete Sicherheitslampe in dieselbe hinein, so entzündet sich der Aetherdampf nicht, wohl aber erlischt die Lampe. Macht man denselben Versuch mit einem offenen Lichte, so tritt Entzündung des Aetherdampfes ein. Durch Auflegen des Deckels kann man die Flamme rasch ersticken.

Das innere Wärmeleitungsvermögen. Wir denken uns 143
einen Metallstab an der einen Endfläche einer Wärmequelle von der constanten Temperatur t_1, an der anderen Endfläche der Temperatur t_2 ausgesetzt. Die übrige Oberfläche des Stabes sei von einem vollkommenen Wärmeisolator umgeben. Die Wärme bewegt sich demnach von dem einen Ende gegen das andere und es muss endlich ein stationärer Zustand eintreten, bei welchem jedem Querschnitte des Stabes eine bestimmte, von nun an constante Temperatur zukommt. Die Vertheilung der Temperaturen lässt sich in diesem Falle ableiten, wenn man von dem von vornherein wahrscheinlichen Grundsatze ausgeht, dass die Menge der zwischen je zwei gleich weit abstehenden Querschnitten übergehenden Wärme der Temperaturdifferenz dieser Querschnitte proportional sei. Man sieht leicht ein, dass unter den angenommenen Bedingungen die Temperaturdifferenzen proportional den Längendifferenzen sein müssen, so dass also, wenn wir den Stab in $t_1 - t_2$ gleiche

Fig. 296.



Theile theilen, für jeden solchen Theil die Abnahme einen Grad beträgt. Es stelle Fig. 296 ein Stück aus dem so eingetheilten Stabe vor; *ab* und *a'b'* sind zwei gleich lange Strecken auf demselben. Würde nun der Unterschied zwischen den Temperaturen an den Querschnitten *a*

und b grösser sein, als bei a' und b', so würde von b nach links mehr Wärme abfliessen, als von b' nach a' zufliesst, es könnte also zwischen b und a' kein stationärer Zustand sein. Ebenso wenig könnte der Unterschied der Temperaturen an den Querschnitten a und b kleiner sein, als bei a' und b', denn sonst käme es zu einer Stauung der Wärme zwischen b und a'. Die Temperaturdifferenzen bei a und b müssen also denen bei a' und b' gleich sein, und da sich dies von allen Stellen des Stabes ebenso zeigen lässt, so folgt, dass nach Eintritt des stationären Zustandes die Temperaturen proportional den Abständen von dem warmen Ende abnehmen müssen. Wäre also der Stab 1 m lang und würde er an den beiden Enden auf den Temperaturen 0^0 und 100^0 erhalten, so würde die Temperatur für je 1 cm um 1^0 abnehmen. Stäbe mit verschiedenem Querschnitte oder aus verschiedenem Materiale würden genau dieselbe Vertheilung der Temperaturen zeigen müssen, immer vorausgesetzt, dass wir alle Wärmeabgabe von den Seitenflächen verhindern. Dagegen würde die Wärmemenge, welche pro Secunde durch den Querschnitt sich bewegt, verschieden gross sein. Um die Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Materialien vergleichen zu können, denkt man sich daher alle auf den gleichen Querschnitt = 1 qcm gebracht und auf 1 cm Längenabstand einer Temperaturdifferenz von 1^0 ausgesetzt. Die Wärmemenge, welche unter diesen Umständen pro Secunde[1] durch den Querschnitt geht, wählt man dann als Maass des inneren Wärmeleitungsvermögens. Es ist klar, dass die Wärmemenge mit der Vergrösserung des Querschnittes proportional zunimmt, beträgt daher in einem gegebenen Falle

der Querschnitt q Quadratcentimeter,
der Abstand der Endflächen . d Centimeter,
die Temperatur an den Enden t_1 und t_2,
die Zeitdauer z Secunden,
das Wärmeleitungsvermögen . k,

so ist die Temperaturdifferenz auf 1 cm Abstand $= \frac{t_1 - t_2}{d}$,

mithin die in z Secunden durchgehende Wärme:

$$W = k \cdot z \cdot q \cdot \frac{t_1 - t_2}{d},$$

mithin ist der Coëfficient des inneren Wärmeleitungsvermögens

$$k = \frac{W d}{z q \, (t_1 - t_2)}.$$

Wählt man d, z, q $(t_1 - t_2)$, sämmtlich = 1, so ist $k = W$.

Man kann dies in Worten so ausdrücken:

Der Coëfficient des inneren Wärmeleitungsvermögens ist die Wärmemenge, welche pro Secunde durch den Quer-

[1] Früher wurde dafür die Minute angenommen.

schnitt eines Würfels von 1 ccm Grösse hindurchgeht, wenn zwei gegenüberstehende Flächen eine Temperaturdifferenz von 1° C. besitzen und die übrigen Würfelflächen für die Wärme undurchdringlich sind. Gewöhnlich wird die Wärmemenge W in Grammcalorien gemessen. Wenn man also beispielsweise sagt, das Wärmeleitungsvermögen des Eisens sei $k = 0{,}167 \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm} \,.\, \mathrm{sec.}}$, so heisst dies, dass die Wärme, welche einen Eisenwürfel von 1 ccm, bei einem Temperaturgefälle von 1° C. pro Secunde durchsetzt, ausreicht, um 0,16 g Wasser um 1° zu erwärmen. Neben diesem calorimetrischen Maasse der Leitungsfähigkeit wird noch ein thermometrisches Maass benutzt, indem man in der obigen Definition statt der gewöhnlich benutzten Wärmeeinheit diejenige Wärme = 1 nimmt, welche 1 ccm der untersuchten Substanz um 1° erwärmt. Man erhält die so definirte „Temperaturleitungsfähigkeit", welche gewöhnlich mit a^2 bezeichnet wird, aus der Gleichung $a^2 = \frac{k}{\varrho c}$, wobei ϱ die Dichte, c die Wärmecapacität bedeuten. Die Temperaturleitungsfähigkeit ist also gleich der Anzahl Grade, um welche sich der Würfel erwärmt durch die Wärmemenge, die er unter den angegebenen Umständen pro Secunde hindurchlässt. Zwei Körper von gleicher Form und Oberfläche, für welche die Grösse $\frac{k}{\varrho c}$ denselben Werth hat, erleiden in gleicher Umgebung gleichzeitig dieselben Temperaturänderungen.

Das äussere Leitungsvermögen. Die im vorigen Para- 144
graphen gemachte Annahme, dass der Stab nur an den Endflächen den Ein- und Austritt der Wärme gestatte, und längs der übrigen Oberfläche gegen allen Wärmeverkehr geschützt sei, ist in Wirklichkeit nie ganz herzustellen. Angenommen, die Umgebung des Stabes habe dieselbe Temperatur t_2, welche an der kalten Endfläche herrscht, so wird von der am warmen Ende eindringenden Wärme ein Theil von der Seitenoberfläche an das umgebende Medium abgegeben werden, und es müssen daher die den weiter abstehenden Schichten zufliessenden Wärmemengen geringer ausfallen. Die Temperaturvertheilung im Stabe wird daher auch eine andere sein müssen, als im vorigen Falle. Ja es wird sogar die Temperatur innerhalb jedes Querschnittes des Stabes ungleich sein, da die näher der Oberfläche liegenden Theile kälter sein werden, als die im Inneren des Stabes gelegenen.

Die Berechnungen der Wärmebewegung und der Temperaturvertheilung in diesem wie in anderen Fällen sind nur mit Hülfe der höheren Mathematik möglich und wurden durch Poisson, Biot und Fourier ausgeführt. Wir können hier nur von den Resultaten dieser

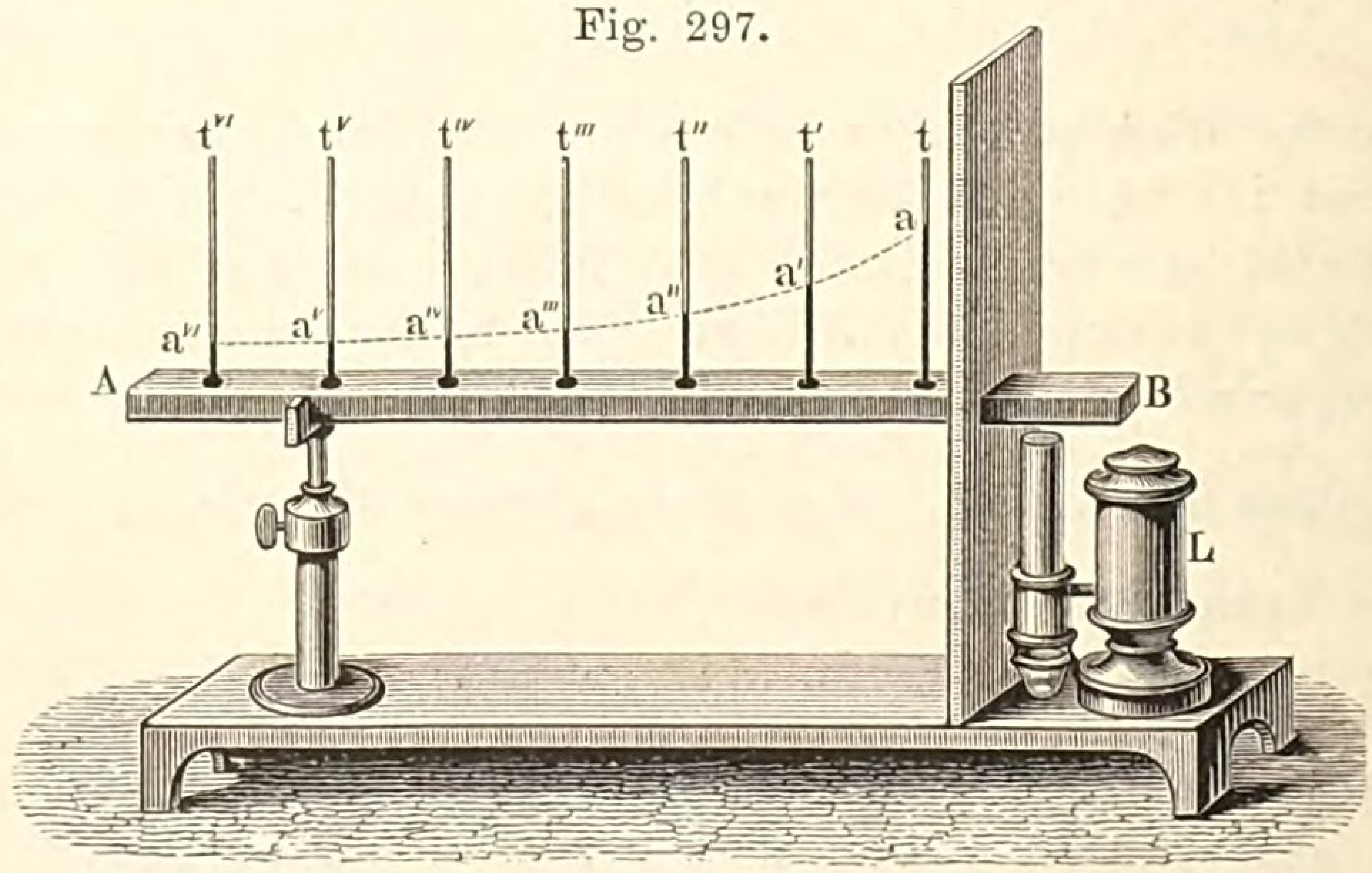
Rechnungen in den einfachsten Fällen Kenntniss nehmen. Zuvor ist noch das äussere Wärmeleitungsvermögen zu definiren.

Die Wärmemenge h, welche bei einem Temperaturüberschuss von 1^0 von der Flächeneinheit (1 qcm) eines Mediums an das umgebende in der Zeiteinheit (1 Secunde) abgegeben wird, heisst man das „äussere Wärmeleitungsvermögen“ jenes Mediums gegen das andere.

Von dieser Grösse h muss nun offenbar auch die Vertheilung der Temperaturen in einem langen Stabe abhängen, der an einem Ende über die Umgebungstemperatur erwärmt wird; denn je grösser h, desto weniger Wärme fliesst den entfernten Schichten des Stabes zu.

Diese Abnahme der Temperatur mit der Entfernung von der Wärmequelle übersieht man sehr gut in folgendem, von Despretz angestelltem Versuche, Fig. 297. In einer vierseitigen Metallstange, an welcher jede Seite des Querschnittes 21 mm betrug, waren von Deci-

Fig. 297.



meter zu Decimeter Löcher von 6 mm Durchmesser und 14 mm Tiefe angebracht. Diese Löcher waren mit Quecksilber angefüllt, und in dieses waren die zur Beobachtung der Temperatur dienenden Thermometer eingesenkt. Das eine Ende des horizontal liegenden Metallstabes wurde durch eine Weingeistlampe erwärmt. Es dauerte in der Regel zwei bis drei Stunden, bis die Temperatur des Stabes ihren Gleichgewichtszustand erreicht hatte. Ein Stab von Kupfer gab folgende Resultate (siehe nebenstehende Tabelle).

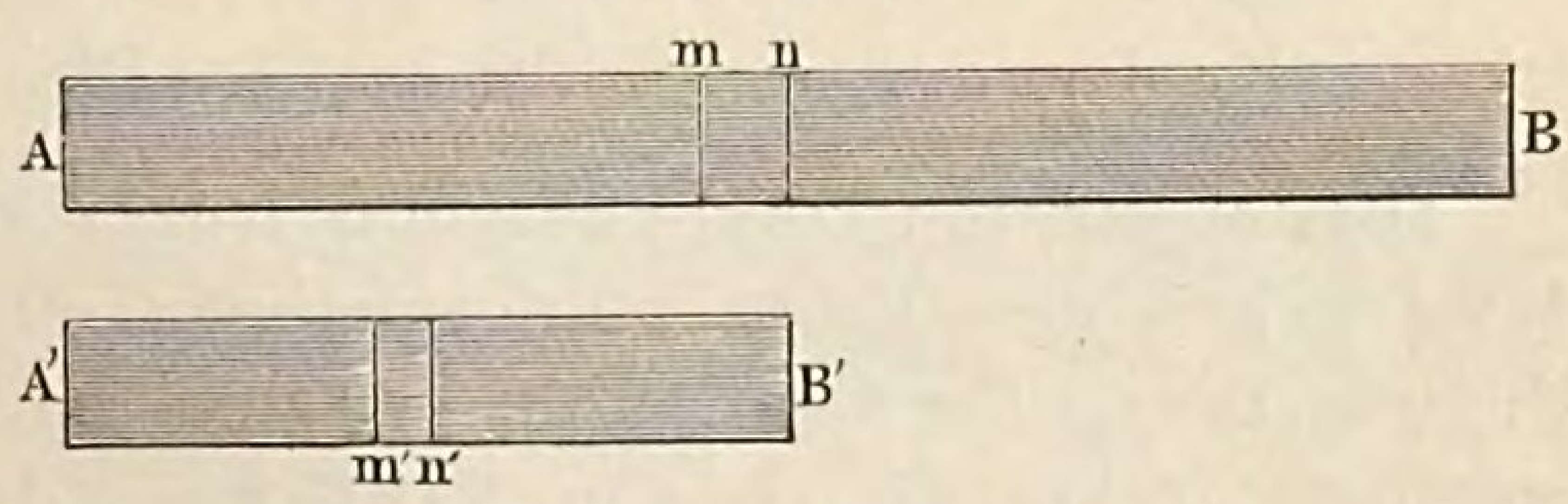
Man sieht hieraus, dass der Temperaturüberschuss jedes folgenden Thermometers im Durchschnitt 1,325 mal geringer ist, als für das vorhergehende; wenn also die Entfernungen von der Wärmequelle in arithmetischer Reihe wachsen, so nehmen die entsprechenden Temperaturerhöhungen in geometrischer Reihe ab. Diese Regelmässigkeit der Temperaturabnahme findet jedoch bei schlechteren Wärmeleitern nicht mehr statt.

Entfernung der Thermometer von der Wärmequelle	Erhöhung der Temperatur der Thermometer über die Temperatur der umgebenden Luft
100 mm	66,4°
200	46,3
300	32,6
400	24,5
500	18,6
600	16,2

Nehmen wir an, es gäbe ein anderes Metall, welches die Wärme in einem solchen Verhältnisse schlechter leitet als das Kupfer, dass, wenn man mit einem Stabe von denselben Dimensionen denselben Versuch anstellt, alle Thermometer nur einen halb so grossen Temperaturüberschuss zeigten, so würde offenbar der Temperaturüberschuss eines jeden Querschnittes des schlechter leitenden Stabes gerade ebenso gross sein, als der Temperaturüberschuss eines doppelt so weit von der Wärmequelle entfernten Querschnittes im Kupferstabe; und wenn man aus dem schlechter leitenden Metalle einen Stab machte, welcher bei sonst gleichen Dimensionen nur halb so lang ist als der Kupferstab, so würden die Enden beider Stäbe gleiche Temperatur zeigen.

In Fig. 298 möge AB den Kupferstab, $A'B'$ den schlechter leitenden Metallstab von halber Länge darstellen; wenn die Enden A und A' mit einer und derselben Wärmequelle in Berührung sind, so werden nach unserer Voraussetzung die Enden B und B' auch gleiche Temperatur haben, wenn

Fig. 298.



die Temperatur an allen Stellen der beiden Stäbe stationär geworden ist. Nehmen wir an, der Querschnitt n' liege halb so weit von B' als n von B, so werden auch die Temperaturen der Querschnitte n und n' gleich sein; weil aber nB noch einmal so gross ist als $n'B'$, so wird das Ende nB des Kupferstabes in gleicher Zeit doppelt so viel Wärme an die Umgebung abgeben, als das Endstück $n'B'$ des anderen Stabes; in gleichen Zeiten muss also dem Ende nB des Kupferstabes doppelt so viel Wärme zugeführt werden, als dem Ende $n'B'$ des anderen Stabes. Wenn ferner die Länge mn doppelt so gross ist, als $m'n'$, so werden auch die Schichten m im einen und m' im anderen Stabe gleiche Temperatur haben; und wenn in gleichen Zeiten durch das Stück mn des Kupferstabes dieselbe Wärmemenge hindurchginge, wie durch

das Stück $m'n'$ des anderen Stabes, so würde das innere Wärmeleitungsvermögen des Kupfers offenbar doppelt so gross sein, als das des anderen Metalles. Nun geht aber durch das Stück mn des Kupferstabes in derselben Zeit doppelt so viel Wärme hindurch, als durch das Stück $m'n'$ des anderen Stabes, weil ja das Ende nB des Kupferstabes in gleichen Zeiten doppelt so viel Wärme abgiebt als das Ende $n'B'$; folglich würde für unseren Fall die innere Wärmeleitungsfähigkeit des Kupfers viermal so gross sein, als die des anderen Metalles.

Wenn wir diese Betrachtungsweise allgemeiner machen, so kommen wir zu dem Schlusse, dass für Stäbe verschiedener Metalle von gleichen Dimensionen die innere Wärmeleitungsfähigkeit sich verhält, wie das Quadrat der Entfernungen von der Wärmequelle, in welchen man unter sonst gleichen Umständen gleiche Temperaturüberschüsse beobachtet.

Es werden sich deshalb auch bei dem auf S. 604 beschriebenen Experimente die inneren Wärmeleitungsvermögen der Metallstäbe verhalten wie die Quadrate der Längen, längs welchen das Wachs abgeschmolzen ist.

145 **Experimentelle Bestimmung des inneren Leitungsvermögens fester Körper.** Der am Schlusse des vorigen Paragraphen abgeleitete Satz kann nun zur experimentellen Bestimmung relativer Werthe des inneren Leitungsvermögens verwendet werden.

Auf diese Weise hat Despretz folgende Verhältnisszahlen für das Wärmeleitungsvermögen der Metalle gefunden:

Gold	1000	Eisen	374
Silber	973	Zinn	303
Kupfer	898	Blei	180

Bei dieser von Despretz und früher schon von Biot in Anwendung gebrachten Beobachtungsmethode muss jedenfalls die häufige Unterbrechung der Continuität der Stangen durch die mit Quecksilber gefüllten Löcher die richtige Vertheilung der Wärme stören. Langberg[1]) suchte diesen Uebelstand dadurch zu vermeiden, dass er die Temperatur des Stabes an verschiedenen Stellen mittelst eines aus Wismuth und Antimon gebildeten Thermoelementes bestimmte, welches mit einer kleinen (1,7 mm langen und 0,7 mm breiten) rechtwinklig zur Löthfläche angefeilten Endfläche fest auf den Stab aufgesetzt wurde.

Die Theorie dieser Thermoelemente und der Temperaturmessung mit denselben werden wir in der Elektricitätslehre nachtragen. Hier sei also nur vorausnehmend bemerkt, dass durch die Erwärmung der Löthstelle zweier verschiedener Metallstäbe ein galvanischer Strom

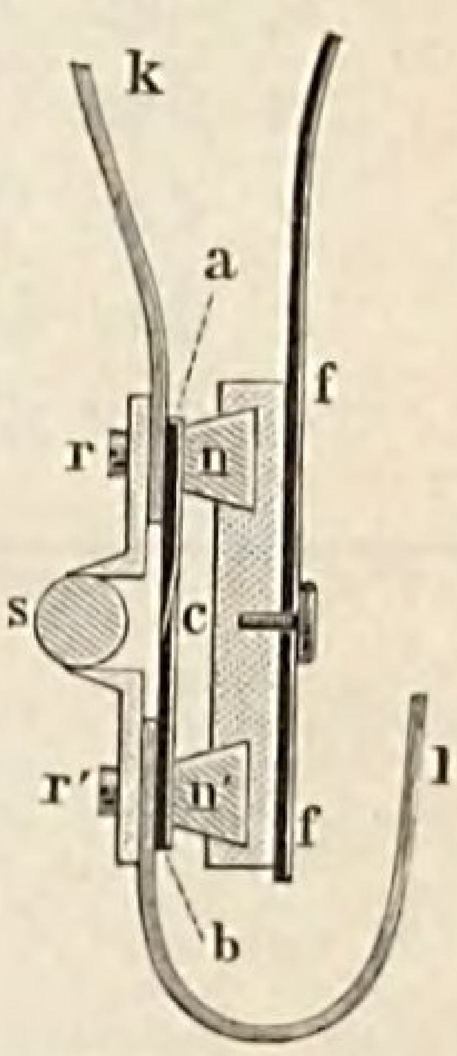
[1]) Pogg. Ann. LXVI, 1845.

erzeugt wird, dessen Stärke durch Ablenkung der Magnetnadel eines Galvanometers gemessen wird und dass aus der Stärke dieses Stromes auf die Temperaturerhöhung der Löthstelle geschlossen werden kann.

Das eine Ende der Stange wurde bei den Langberg'schen Versuchen durch kochendes Wasser erwärmt.

Da es schwierig ist, bei dieser Vorrichtung eine stets gleiche Berührung zwischen der Stange und dem Thermoelemente zu erzielen, so haben Wiedemann und Franz dem Thermoelemente eine ganz andere, in Fig. 299 dargestellte Form gegeben. Auf einer Stahlfeder f ist mittelst einer kleinen Schraube ein Elfenbeinplättchen befestigt, in welchem zwei kleine Messingstücke n und n' eingelassen sind. Auf n ist die mit winkelförmigem Vorsprung versehene Elfenbeinplatte r, auf n' eine eben solche Elfenbeinplatte r' mittelst einer Schraube befestigt. Die zu untersuchende Stange s passt genau zwischen die Vorsprünge von r und r'. Zwischen den Messingstücken n und n' war das eigentliche Thermoelement $a\,b$ ausgespannt, welches aus zwei mit ihren abgeschrägten Enden bei c zusammengelötheten, nur 0,4 mm dicken Stücken von Eisen- und Neusilberdraht zusammengesetzt war. Auf den Enden des Thermoelementes waren ausserdem die aufgeschlitzten Enden der beiden Kupferdrähte k und l eingeklemmt, welche die Zuleitung des Stromes zum Galvanometer vermittelten. Man sieht wohl ein, wie dieses Thermoelement mittelst der Feder f fest und stets genau in gleicher Weise an den Stab s angedrückt werden konnte.

Fig. 299.



Die Stäbe, mit welchen Wiedemann u. Franz experimentirten, waren theils 5, theils 6,2 mm dick; um ihnen gleiches Ausstrahlungsvermögen zu verleihen, waren sämmtliche Stäbe galvanisch versilbert. Die Stellen, an welche das Thermoelement angelegt wurde, folgten in Zwischenräumen von 5 zu 5 cm auf einander.

Die Erwärmung des Stabes auf der einen Seite geschah gleichfalls durch Wasserdämpfe.

Der Apparat war so eingerichtet, dass sich die zu untersuchenden Stäbe entweder in einem lufterfüllten oder in einem luftleeren Raume befanden. Für beide Fälle ergab sich nahezu die gleiche Leitungsfähigkeit.

Nach diesen Versuchen sind nachfolgende in der letzten Columne der umstehenden Tabelle aufgeführte Verhältnisszahlen für die Leitungsfähigkeit verschiedener Metalle gefunden worden.

Die Zahlen nach absolutem Maasse sind nicht direct gefunden, sondern unter Zugrundelegung des Werthes 0,167 für Eisen (sie sind von der früher üblichen auf Minuten abgerundeten Einheit auf die

$\frac{g}{cm-sec.}$-Einheit umgerechnet), welcher im Mittel von Neumann, Forbes und Angström erhalten worden ist, aus den relativen Werthen der letzten Columne berechnet.

Was nun die stationäre Vertheilung der Temperaturen in einem Stabe betrifft, so hat die mathematische Theorie für den Fall, dass derselbe an dem einen Ende erwärmt werde, dass er ferner so dünn sei, dass die Temperaturen im ganzen Querschnitt gleich angenommen werden dürfen, dass er endlich so lang sei, dass das nicht erwärmte Ende schon keine merkliche Temperaturerhöhung mehr erleidet, folgende Formel ergeben:

$$t = t_0 \, e^{-x\sqrt{\frac{u h}{q k}}} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad 1)$$

Hierbei bedeuten:

t den Temperaturüberschuss über Umgebung im Abstande x von dem erwärmten Ende,

t_0 den Temperaturüberschuss am erwärmten Ende,

u den Umfang, q den Querschnitt } des Stabes,

h das äussere, k das innere } Leitungsvermögen.

Substanz	Inneres Leitungsvermögen nach absolutem calorimetrischem Maasse $\frac{g}{cm-sec.}$	Inneres Leitungsvermögen nach relativem Maasse
Silber	1,38	100
Kupfer	1,01	73,6
Gold	0,73	53,2
Messing	0,33	23,1
Zink	0,27	19,0
Zinn	0,20	14,5
Eisen	0,167	12,0
Stahl	0,167	12,0
Blei	0,11	8,5
Platin	0,11	8,5
Neusilber	0,09	6,3
Rose's Legirung	0,04	2,8
Wismuth	0,025	1,8

Wenn man an einem Stabe unter den oben angegebenen Bedingungen in den beiden Abständen x_1 und x_2 die Temperaturen t_1 und t_2 beobachtet, so erhält man durch Einsetzen in 1):

$$t_1 = t_0\, e^{-x_1\sqrt{\frac{u h}{q k}}} \quad log\, t_1 = log\, t_0 - x_1 \sqrt{\frac{u h}{q k}}\, log\, e$$

$$t_2 = t_0\, e^{-x_2\sqrt{\frac{u h}{q k}}} \quad log\, t_2 = log\, t_0 - x_2 \sqrt{\frac{u h}{q k}}\, log\, e,$$

woraus folgt:

$$\sqrt{\frac{u h}{q k}} = \frac{log\, t_1 - log\, t_2}{(x_2 - x_1)\, log\, e} = \frac{log\, t_1 - log\, t_2}{0{,}4343\, (x_2 - x_1)} \quad . \; . \; . \; 2)$$

Kennt man daher u und q, so erhält man $\frac{h}{k}$.

Hat man zwei sonst gleiche Stäbe von verschiedenem Materiale, bei welchen man das äussere Leitungsvermögen h dadurch gleich macht, dass man beide versilbert, und misst die Abstände x_1 und x_2, für welche $t_1 = t_2$ ist, so erhält man aus 1) die Gleichung:

$$t_0\, e^{-x_1\sqrt{\frac{u h}{q k_1}}} = t_0\, e^{-x_2\sqrt{\frac{u h}{q k_2}}},$$

also

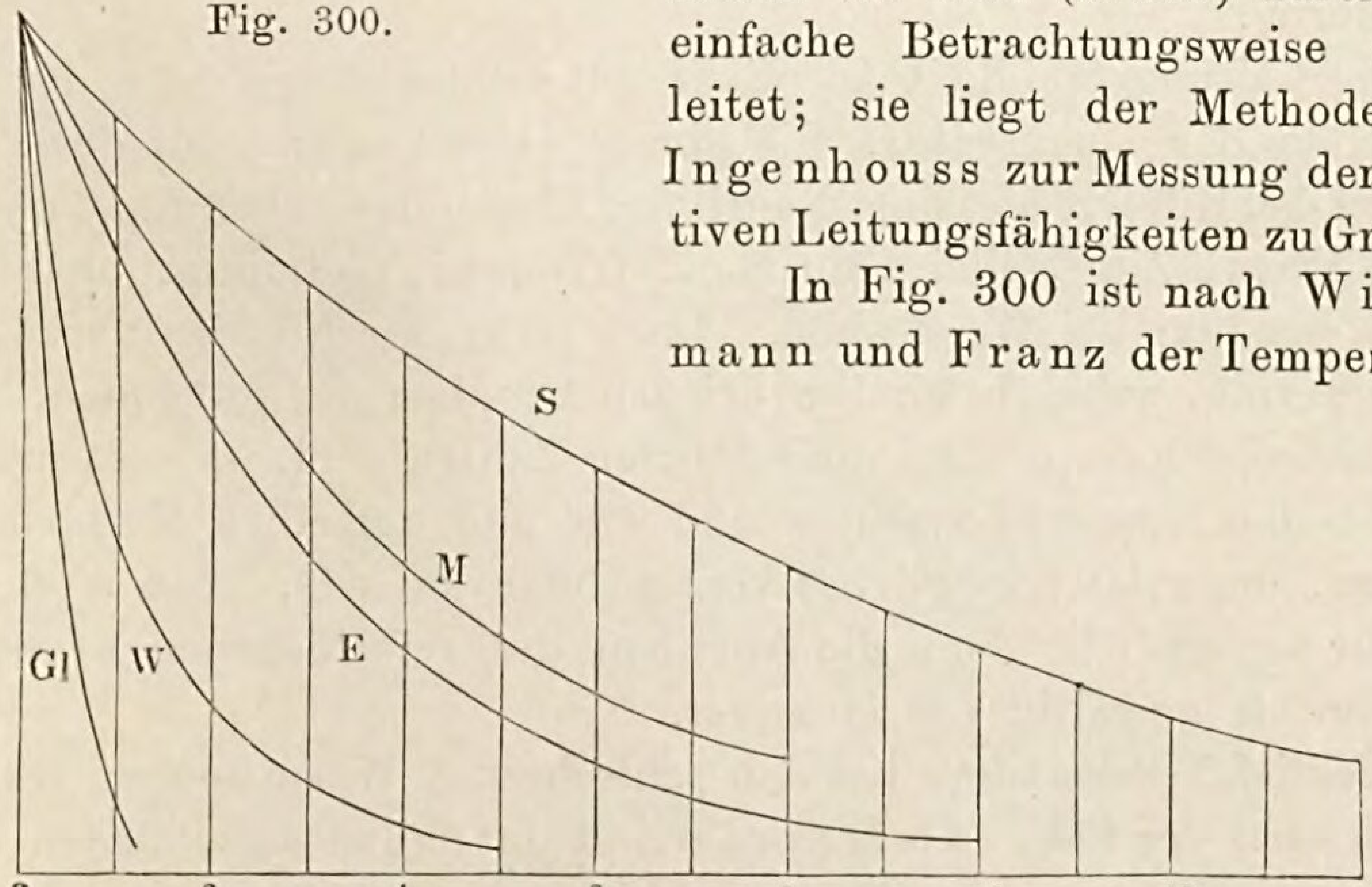
$$x_1 \sqrt{\frac{1}{k_1}} = x_2 \sqrt{\frac{1}{k_2}},$$

oder

$$\frac{x_1^2}{x_2^2} = \frac{k_1}{k_2},$$

das heisst: es verhalten sich die Quadrate der Entfernungen der gleich warmen Stellen, wie die inneren Leitungsfähigkeiten. Diese Beziehung haben wir oben (S. 605) durch eine einfache Betrachtungsweise abgeleitet; sie liegt der Methode von Ingenhouss zur Messung der relativen Leitungsfähigkeiten zu Grunde. In Fig. 300 ist nach Wiedemann und Franz der Temperaturabfall einer Stange von Silber (S), Messing (M), Eisen (E), Wismuth (W) und Glas (Gl) dargestellt, wie er sich ergiebt, wenn das eine Ende sämmtlicher Stangen zu einer gleichen Maximaltemperatur erwärmt ist.

Fig. 300.



Nach Despretz wäre die Leitungsfähigkeit des Marmors 23, die des Porcellans 12 etc. (Silber gleich 1000). Doch ist die Richtigkeit dieser Werthe sehr zweifelhaft, weil das Gesetz der Temperaturabnahme in schlechten Leitern nicht mehr dasselbe zu sein scheint, wie in besseren. Nach den Curven in Fig. 300 würde sich für die Leitungsfähigkeit des Glases ungefähr der Werth 3 ergeben.

Die Methode von Ingenhouss, zu welcher wir die von Wiedemann und Franz angewendete ebenfalls rechnen müssen, führt also zunächst nur zu relativen Bestimmungen des inneren Leitungsvermögens, welche man aber in absolute Werthe umrechnen kann, wenn für eine der untersuchten Substanzen der absolute Werth bekannt ist.

Um direct absolute Bestimmungen zu erhalten, muss man nach Gleichung 2) das Verhältniss $\frac{h}{k}$ ermitteln, h aus Abkühlungsversuchen bestimmen und durch Substitution derselben in $\frac{h}{k}$ das k berechnen. Dies ist der Grundgedanke der Methoden von Forbes und von Lorenz, welche beide auf der Beobachtung des stationären Temperaturzustandes von einseitig erwärmten Stangen in Verbindung mit der Beobachtung der Erkaltungsgeschwindigkeit beruhen. Die Methoden von F. Neumann und Angström dagegen beruhen auf der Beobachtung des variabeln Zustandes von Metallstäben. Leider erfordert die Ableitung dieser Methoden Kenntnisse aus der höheren Mathematik, die wir hier nicht voraussetzen dürfen [1]). Wir müssen uns daher hier darauf beschränken, die nach diesen oder nach anderen Methoden erhaltenen wichtigeren Zahlenwerthe auszugsweise [2]) in der nachstehenden Tabelle aufzuführen.

Die Leitungsfähigkeit ist nicht ganz unabhängig von der absoluten Höhe der Temperatur. Sie nimmt nach Lorenz mit der Temperatur zu bei Kupfer, Messing, Neusilber, Aluminium, sie nimmt dagegen ab bei Eisen, Zinn, Blei, Antimon, Wismuth, Cadmium, bleibt also endlich constant bei Magnesium. Doch ist dieser Einfluss verhältnissmässig gering, weshalb wir ihn bei den Angaben der folgenden Tabelle vernachlässigt haben. Die aufgeführten Zahlen sind, so weit möglich, ein und demselben Beobachter und ein und derselben Methode entnommen, um relativ möglichst vergleichbar zu sein. Sie sind nicht alle sehr verlässlich, denn die Angaben der verschiedenen Beobachter differiren oft gewaltig von einander.

Dies ist insbesondere bei den schlechteren Wärmeleitern (Steinen, Hölzern etc.) der Fall. Als Extreme sind unter den angeführten festen Substanzen Silber mit 1,0960 und Kork mit 0,00013 zu verzeichnen.

[1]) Siehe die Zusammenstellung derselben in Winkelmann's Handb. 2 [2], 273 bis 290.

[2]) Eine vollständigere Zusammenstellung ebendaselbst S. 290 bis 300.

Bei Substanzen wie Wolle, Seide kommt es natürlich auf den Grad der Lockerheit an. Feine Flaumfedern und lockere Asche sind wahrscheinlich noch bessere Wärmeisolatoren als Kork.

De la Rive und de Candolle haben gefunden und Tyndall, sowie Knoblauch haben es durch neuere Versuche bestätigt, dass das Holz in der Richtung der Fasern die Wärme weit besser leitet als rechtwinklig zu den Fasern. Und zwar ist dieser Unterschied grösser bei den weichen als bei den harten Hölzern. Die Baumrinde leitet die Wärme aber noch weit schlechter als das Holz in der Richtung der geringsten Leitungsfähigkeit.

Die Tabelle enthält einige diesbezügliche Daten von Lees.

Substanz	Leitungsvermögen in $\frac{g}{\text{cm-sec.}}$	Beobachter
	Metalle.	
Aluminium	0,3435	Lorenz
Antimon	0,0442	„
Blei	0,0836	„
Cadmium	0,2200	„
Eisen	0,1665	„
Kupfer	0,7198	„
Magnesium	0,3760	„
Nickel	0,106	Hall
Platin	0,0799	Wiedemann und Franz
Quecksilber	0,0179	H. F. Weber
Silber	1,0960	„
Stahl, hart	0,062	F. Kohlrausch
Stahl, weich	0,111	„
Wismuth	0,0171	Lorenz
Zink	0,2675	Wiedemann und Franz
Zinn	0,1528	Lorenz
	Legirungen.	
Messing	0,2041	Lorenz
Neusilber	0,0700	„
Rose's Metall	0,0381	Wiedemann
Wood's Metall	0,0277	„
99,05 Bi + 0,95 Sn	0,088	v. Ettingshausen u. Nernst
93,86 Bi + 6,14 Sn	0,012	„ „
	Steine und Glas.	
Marmor (Carrara)	0,0082	Stadler
Granit (Schwarzwald)	0,0076	„
Gneiss (Tessin)	0,0082	„
Syenit	0,0044	„

Substanz	Leitungsvermögen in $\frac{g}{\text{cm-sec.}}$	Beobachter
Steine und Glas.		
Porphyr	0,0084	Stadler
Basalt (Rhein)	0,0067	"
Serpentin	0,0084	"
Trachyt (Siebengebirge)	0,0046	"
Glas	von 0,0011 bis 0,0020	Paalhorn
Hölzer.		
Eiche, parallel den Fasern	0,0015	Lees
" senkrecht gegen die Fasern	0,0007	(aus den relativen Mes-
Ahorn, parallel den Fasern	0,0018	sungen im Vergleich mit
" senkrecht gegen die Fasern	0,0008	Carrarischem Marmor
Buchsbaum, parallel den Fasern	0,0012	berechnet)
" senkrecht gegen die Fasern	0,0009	
Mahagoni	0,00047	(nicht sehr verlässlich)
Nussholz	0,00036	
Kork	0,00013	
Organische Substanzen.		
Papier	0,00031	Lees
Baumwolle	0,00055	"
Flanell	0,00023	"
Seide	0,00022	"
Ebonit	0,00040	"
Kautschuk, roh	0,00034	Herschel
" vulcanisirt	0,00038	Lees
Guttapercha	0,00046	"
Paraffin	0,00061	"
Schellack	0,00060	"
Verschiedene Substanzen.		
Eis	0,0057	Neumann
Schnee	0,00051	Hjeltström
Schwefel	0,00045	Lees

146 **Wärmeleitung in krystallisirten Körpern.** Die ungleiche Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in doppelt brechenden Krystallen, die nach verschiedenen Richtungen ungleiche Ausdehnung durch Erwärmung, welche man in krystallisirten, nicht zum regulären System gehörigen Körpern wahrgenommen hat, liess erwarten, dass die Leitungsfähigkeit solcher Körper für die Wärme gleichfalls

nicht nach allen Richtungen dieselbe sei. Senarmont fand diese Vermuthung durch zahlreiche Versuche bestätigt[1]. Die zu untersuchenden Krystallplatten waren mit einer dünnen Schicht von Wachs überzogen und wurden von der Mitte aus erwärmt. Die zweckmässigste Erwärmungsmethode bestand darin, dass die Platte, in der Mitte mit einem kleinen Loche versehen, auf das etwas conische, gegen 1 mm dicke Ende eines gut leitenden Metalldrahtes (etwa eines Silberdrahtes) aufgesteckt und dann das andere horizontal umgebogene Ende dieses Drahtes durch eine Flamme erwärmt wird. Natürlich muss die Krystallplatte durch einen Schirm vor den Strahlen der Flamme geschützt sein. Die Platten hatten höchstens 38 mm Durchmesser und waren 1 bis 2 mm dick.

Wenn der Wachsüberzug der Platte schmilzt, so zieht er sich auf der Platte zurück, wie wenn er dieselbe nicht mehr benetzte, und bildet einen kleinen Wall, welcher die isothermische Linie der Schmelztemperatur des Wachses so scharf darstellt, dass man nach dem Erkalten die Dimensionen desselben messen kann.

Röntgen hat dieses Verfahren verfeinert, indem er die Platten anhauchte und mit einer erwärmten Spitze berührte. Sobald sich um dieselbe herum eine hauchfreie Figur ausgebildet hatte, bestäubte er die Platte mit Lycopodium, welches an den feuchten Stellen haften blieb und die Figuren viel schärfer messen liess, als mittelst des Wachsüberzuges.

Auf Platten von Metall, von Glas, von Krystallen, welche zum regulären Krystallsystem gehören und auf Platten optisch einaxiger Krystalle, welche senkrecht zur Axe geschnitten sind, entsteht auf diese Weise ein Kreis; bei optisch einaxigen Krystallen aber, welche parallel mit der Axe geschnitten sind, bildet sich eine Ellipse, deren grosse Axe meist in der Richtung der Hauptkrystallaxe liegt, mögen die Krystalle nun optisch positiv oder negativ sein. So fällt z. B. sowohl beim Kalkspath als auch beim Quarz die Richtung der grössten Leitungsfähigkeit für die Wärme mit der Säulenaxe zusammen. Die kleine Axe der besprochenen Ellipse verhält sich zur grossen beim Kalkspath wie 1 zu 1,12, beim Quarz wie 1 zu 1,31.

Bei Platten, welche aus optisch zweiaxigen Krystallen gebildet sind, entsteht fast immer eine Ellipse. Auf einer durch Spaltung erhaltenen Gypsplatte erhält man z. B. eine Ellipse, deren kleine Axe sich zur grossen verhält wie 1 zu 1,23. Solche Gypsplatten eignen sich besonders gut zur Wiederholung des Senarmont'schen Versuches.

Dadurch, dass Platten aus demselben Krystall in verschiedenen Richtungen geschnitten wurden, war es möglich, die Gestalt der isothermischen Flächen zu ermitteln. Das Hauptresultat der Untersuchung Senarmont's war, dass diese isothermischen Flächen bei

[1] Pogg. Ann. LXXIV und LXXV.

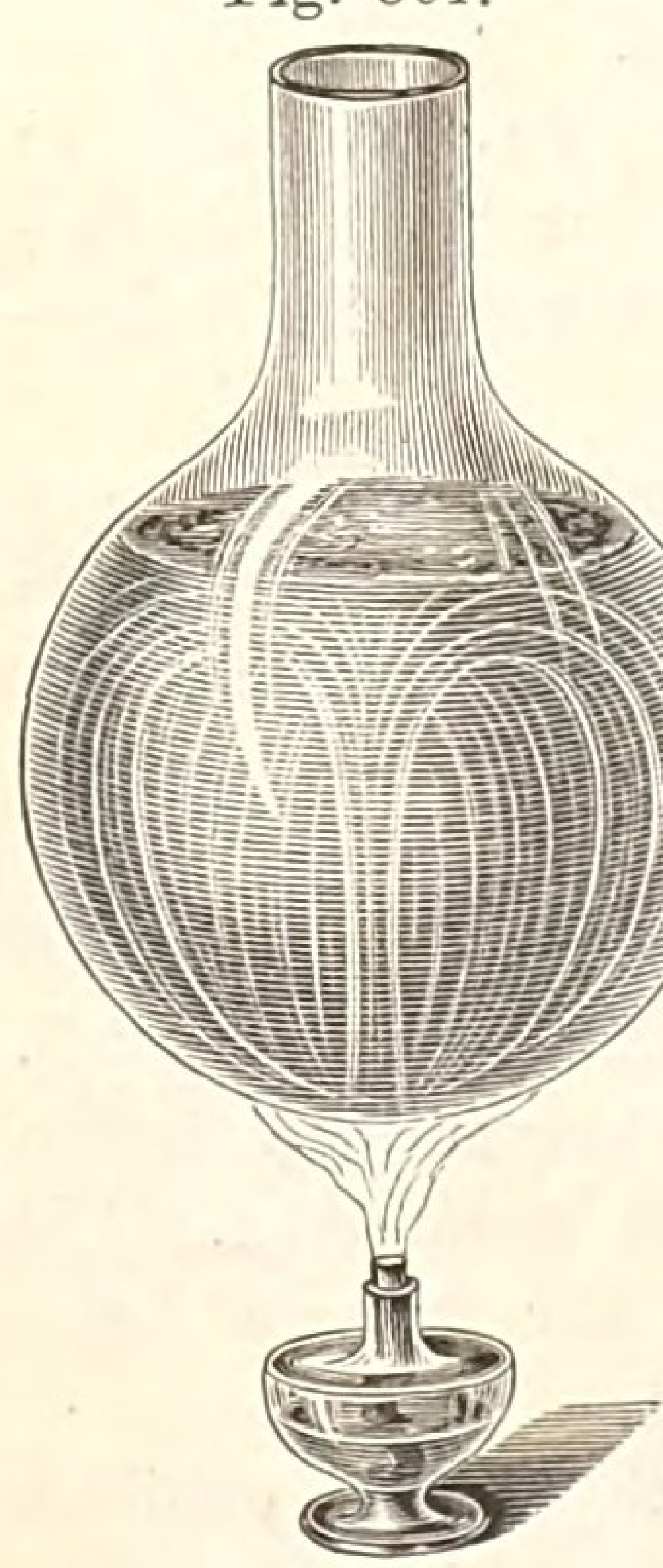
optisch zweiaxigen Krystallen Ellipsoide mit drei ungleichen Axen sind, welche bei optisch einaxigen Krystallen in Umdrehungsellipsoide, bei homogenen unkrystallisirten Körpern aber und bei Krystallen des regulären Systemes in Kugeln übergehen.

Die ausgedehntesten Versuche über Wärmeleitung in Krystallen verdanken wir V. v. Lang[1]), sowie Jannetaz[2]). Aus denselben geht hervor, dass der Charakter der Isothermenfläche meistens mit dem der Wellenfläche des extraordinären Strahles zusammenfällt.

147 Wärmeleitungsvermögen tropfbarer Flüssigkeiten.

Wenn man eine Flüssigkeit von unten erwärmt, so steigen die zunächst erwärmten Theile derselben wegen ihres geringeren specifischen Gewichtes empor und übertragen, indem sie sich mit den oberen kälteren Theilen vermischen, ihre Wärme ziemlich rasch auf die letzteren. Dasselbe geschieht beim Erwärmen von seitwärts. Diese Art der Wärmeausbreitung, welche Convection genannt wird, ist aber von der echten Wärmeleitung wesentlich zu unterscheiden. Man kann diese Strömungen leicht sichtbar machen, wenn man Sägespäne ins Wasser wirft, welches sich in einem Glasgefässe befindet, und dann von unten her langsam erwärmt, Fig. 301. Man sieht, wie die Strömung in der Mitte aufwärts, an der Seite abwärts gerichtet ist.

Fig. 301.



Viel schöner lässt sich der Versuch nach Paul Czermak[3]) in der folgenden Weise anstellen. Auf den Boden eines Becherglases wird eine Ebonitscheibe angekittet, in deren Mitte eine ebene Drahtspirale aus $^1/_{10}$ mm dickem Platindraht, deren Windungen eine Kreisfläche von circa 6 mm Durchmesser ausfüllen, befestigt ist. Zu ihren Enden führen längs der Glaswände dickere Zuleitungsdrähte. Das Glas wird mit luftfreiem Wasser gefüllt und dann am Boden mittelst Trichterröhre eine dünne Schicht mit Tinte gefärbten Wassers ausgebreitet. Wenn alles zur Ruhe gekommen, lässt man einen elektrischen Strom durchgehen, der die Spirale erwärmt, worauf sofort eine pilzähnliche dunkelfarbige Erscheinung emporsteigt, wie dies die Fig. 302 nach einer photographischen Aufnahme darstellt. Die warme Flüssigkeit steigt zunächst empor, bis sie sich abgekühlt und dadurch

[1]) Wiener Akad. Ber., Bd. LIV.

[2]) Ann. de chim. et de phys. IV. Ser., T. XXIX.

[3]) Paul Czermak, „Ueber warme Luft- und Flüssigkeitsströmungen". Wiedem. Ann. 50, 331, woselbst auch die ältere Literatur über derlei Versuche angeführt ist.

die Steigkraft verloren hat. Der nachfolgende verticale Strom erzeugt dann eine Wirbelbewegung, welche eine Einstülpung und Einrollung der sich ausbreitenden Masse zur Folge hat.

Wenn man eine Flüssigkeit von oben her erwärmt, so dass das hydrostatische Gleichgewicht nicht gestört wird, so kann sich die Wärme

Fig. 302.

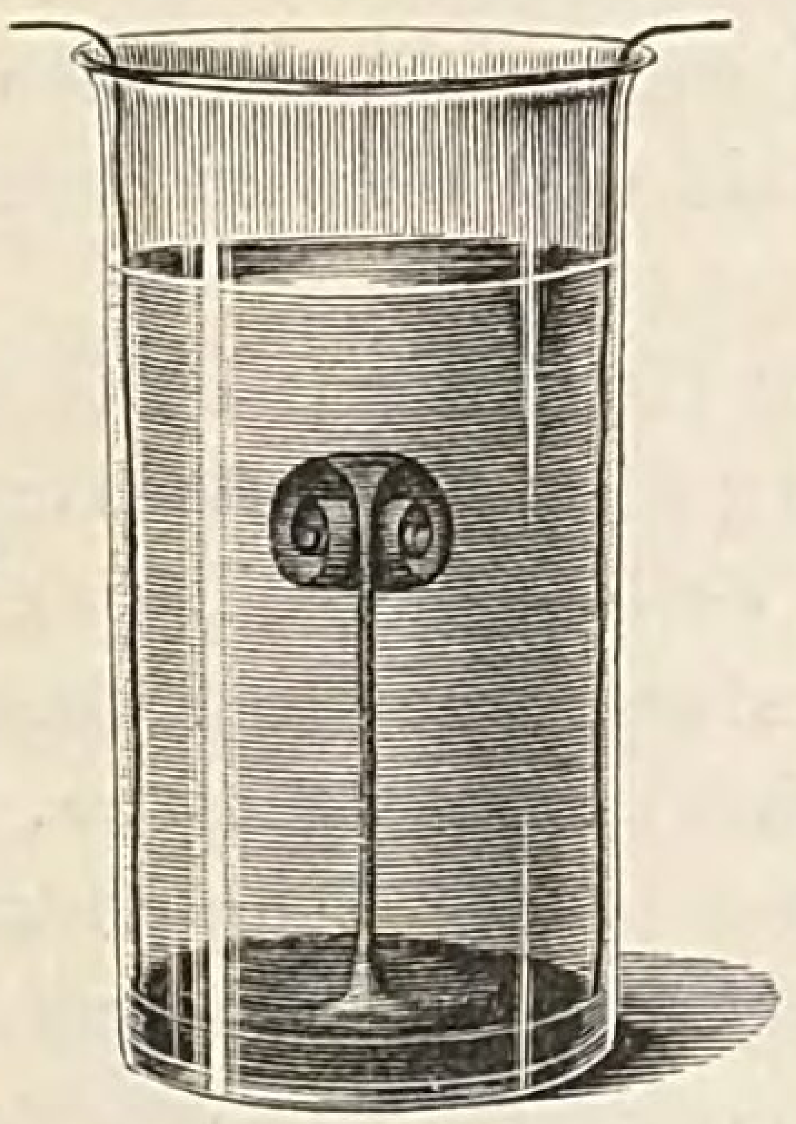


Fig. 303.

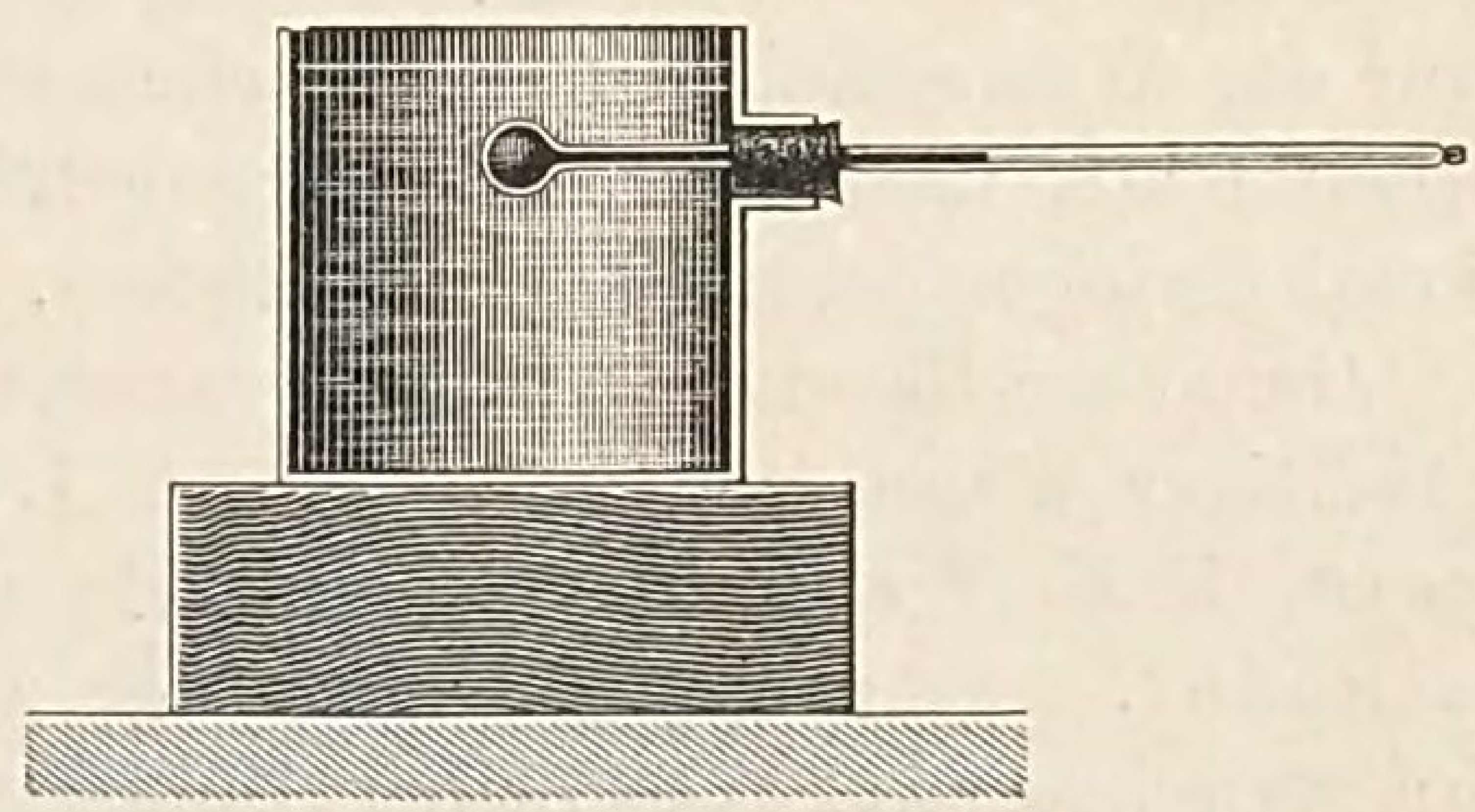
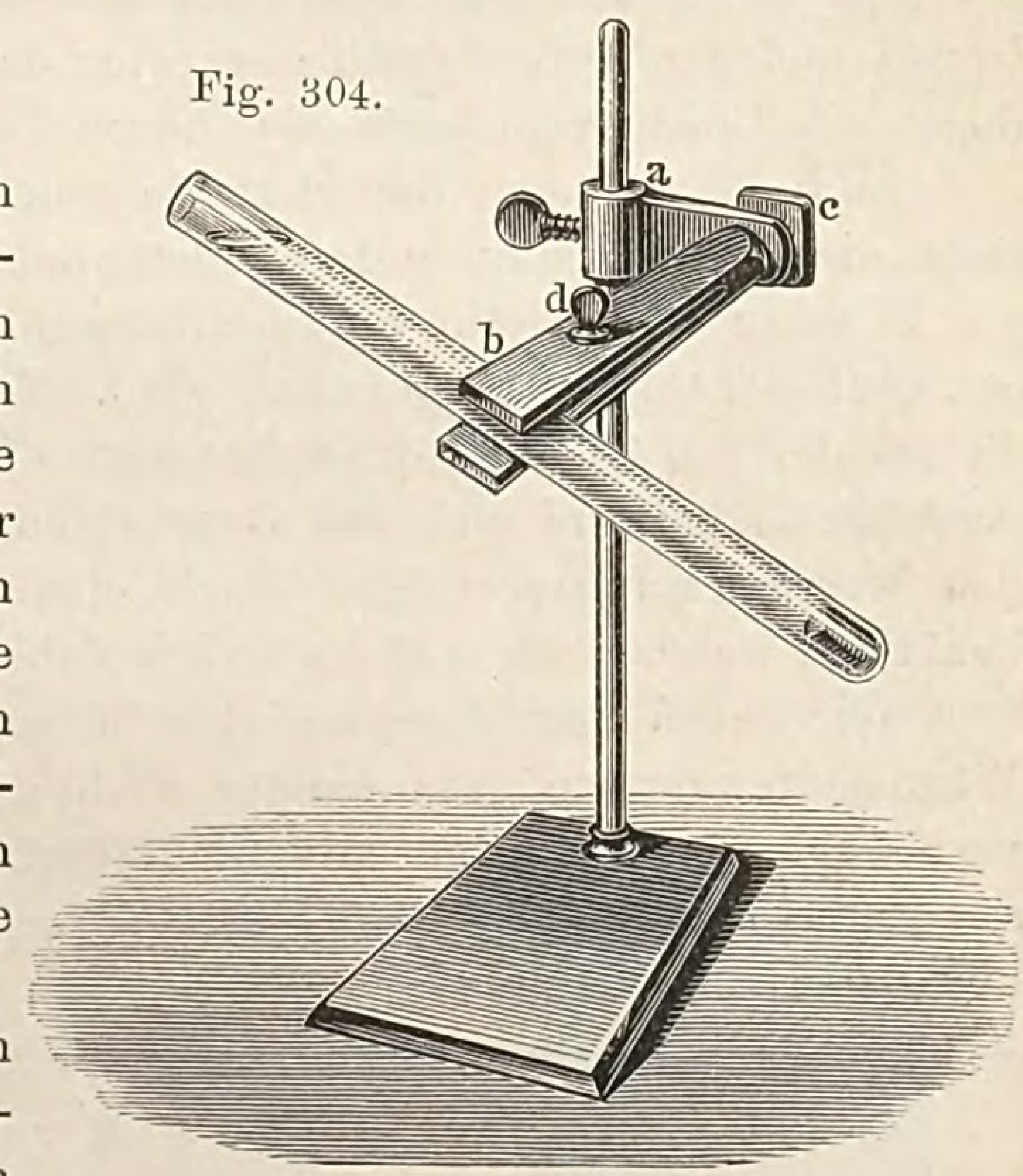


Fig. 304.



nur in derselben Weise durch die Masse der Flüssigkeit verbreiten, wie dies bei festen Körpern der Fall ist, nämlich durch Leitung, indem die Wärme von einer Schicht zur anderen übergeht. In solchen Fällen verbreitet sich die Wärme aber nur sehr langsam durch die Masse der Flüssigkeit, die Flüssigkeiten sind also sehr schlechte Wärmeleiter.

Um sich von der geringen Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten zu überzeugen, kann man den Fig. 303 abgebildeten Versuch anstellen. In die Seitenwand eines aus dünnem Blech verfertigten Gefässes wird mittelst eines Korkes auf der Seite ein Thermometer eingesetzt und dann das Gefäss so weit voll Wasser gegossen, dass sich die Thermometerkugel 2 bis 4 mm unter dem Wasserspiegel befindet. Giesst man nun heisses Oel auf das Wasser, oder auch etwas Weingeist, den man anzündet, so wird es doch eine geraume Zeit dauern, bis das Thermometer nur um 1^0 steigt.

Wenn man in ein mit möglichst kaltem Wasser gefülltes Reagensröhrchen ein Stück Eis wirft, welches mit etwas Draht umwickelt ist, damit es zu Boden sinkt, so kann man in der oberen Hälfte des schräg

gehaltenen Röhrchens, Fig. 304 (a. v. S.), das Wasser mittelst einer Weingeistlampe ins Kochen bringen, ohne dass unten ein merkliches Wegschmelzen des Eises stattfindet.

Despretz hat die Leitungsfähigkeit des Wassers bestimmt, indem er Wassersäulen von 1 m Höhe und 0,2 bis 0,4 m Durchmesser von oben her durch beständige Erneuerung von heissem Wasser erwärmte (Säulenmethode). Es dauerte ungefähr 30 Stunden, bis die Temperatur der Wassersäule an allen Stellen stabil wurde. Aus diesen Versuchen folgt, dass die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers ungefähr 95 mal geringer ist, als die des Kupfers.

Genauere Resultate giebt die zuerst von Guthrie (freilich nicht in richtiger Weise) angewendete, von Lundquist, Winkelmann, Beetz, H. F. Weber u. A. modificirte und verbesserte „Lamellenmethode“. Eine dünne Schicht der zu untersuchenden Flüssigkeit wird zwischen zwei gute Leiter (Kupferscheiben) eingeschlossen, dann der eine Leiter auf eine constante höhere oder tiefere Temperatur gebracht und der Verlauf der Temperatur des gegenüberstehenden Leiters durch ein Luftthermometer oder durch Thermoelemente beobachtet.

Endlich ist noch die Methode von Grätz zu erwähnen. Man lässt die Flüssigkeiten unter constantem Druck durch Capillarröhren aus Messing oder Platin hindurchfliessen, deren Aussenseite auf einer constanten Temperatur gehalten wird. Aus der Länge der Röhre, dem Volum der pro Secunde durchfliessenden Menge, der Eintritts- und der Austrittstemperatur und den Constanten des Apparates konnte dann das Wärmeleitungsvermögen nach einer Formel berechnet werden, bezüglich welcher wir auf die Originalabhandlung[1]) verweisen müssen.

Wir geben zum Schlusse eine Zusammenstellung der Werthe des Wärmeleitungsvermögens einiger wichtigerer Flüssigkeiten nach den verlässlichsten Methoden mit Beifügung der Beobachter. Wie man aus derselben ersehen kann, leitet Wasser bedeutend besser als die übrigen Flüssigkeiten.

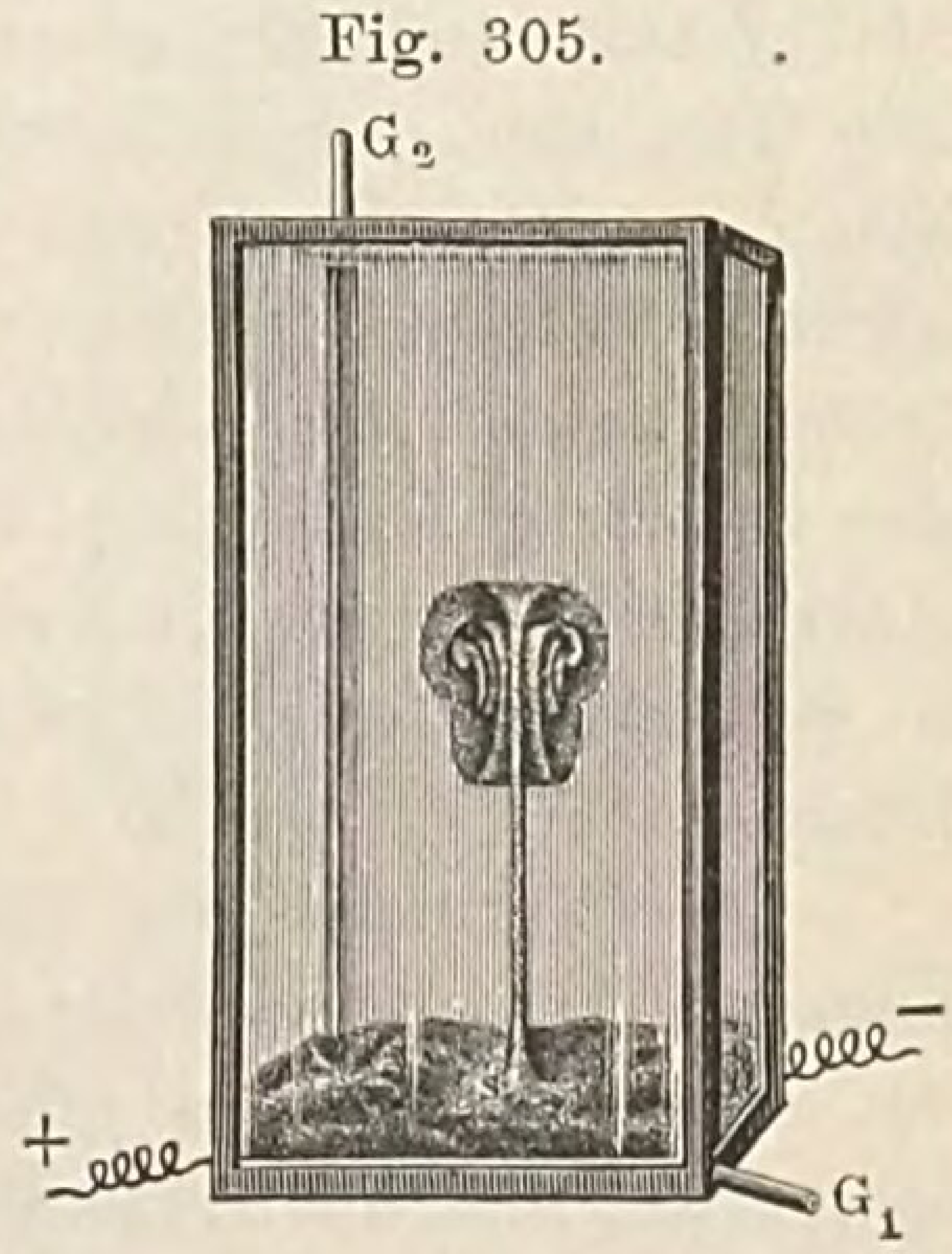
Flüssigkeit	Wärmeleitungsvermögen $k \frac{g}{\text{cm - sec.}}$	Beobachter
Wasser bei 9 bis 15⁰	0,00136	H. F. Weber
„ „ „	0,00104	Winkelmann
„ „ 40⁰	0,00155	Lundquist
„ „ 18⁰	0,00124	Chree
„ „ 30⁰	0,00157	Grätz
Methylalkohol bei 9 bis 15⁰	0,00050	H. F. Weber

1) Grätz, Wiedem. Ann. 18, 79, 1883; 25, 337, 1885.

Flüssigkeit	Wärmeleitungsvermögen $k \frac{g}{cm - sec.}$	Beobachter
Aethylalkohol bei 9 bis 15°	0,00050	H. F. Weber
Propylalkohol „ „	0,00037	„
Ameisensäure „ „	0,00065	„
Essigsäure „ „	0,00047	„
Propionsäure „ „	0,00039	„
Aethyläther „ „	0,00030	„
Benzol „ „	0,00033	„
Toluol „ „	0,00031	„
Cymol „ „	0,00027	„
Terpentinöl „ „	0,00026	„
Olivenöl „ „	0,00033	„
Glycerin „ „	0,00067	„
Schwefelkohlenstoff bei 9 bis 15° . .	0,00034	„
Benzin bei 9 bis 15°	0,00033	„
Petroleum bei 13°	0,00035	Grätz

Wärmeleitungsvermögen der Gase und Dämpfe. Ist schon die Bestimmung der Wärmeleitung fester und noch mehr tropfbar flüssiger Körper mit Schwierigkeiten verknüpft, so steigern sich dieselben bei den Gasen noch erheblich weiter. Die Hauptursachen hierfür sind der Einfluss der Wärmestrahlung und der Convectionsströme. Ein in ein Gas versenktes Thermometer zeigt durchaus nicht immer die Temperatur des Gases an. So kann z. B. im Winter ein bei strenger Kälte der Sonne ausgesetztes Thermometer weit über 0° zeigen, weil es von den Sonnenstrahlen erwärmt wird, welche die umgebende kalte Luft durchsetzen, ohne sie merklich zu erwärmen. Die durch Erwärmung in Luft eintretenden Strömungen lassen sich nach P. Czermak in ganz ähnlicher Weise zeigen, wie die Strömungen in tropfbaren Flüssigkeiten (S. 615). Man giebt zu diesem Zwecke auf den Boden des in Fig. 305 abgebildeten, diesmal nur mit Luft gefüllten Gefässes eine Schicht Tabakrauches, den man durch ein Seitenrohr G_1 einbläst. Nachdem derselbe zur Ruhe gelangt, erwärmt man die daselbst erwähnte Spirale und sofort erhebt sich ein Rauchgebilde von ganz ähnlicher Form, welches in Fig. 305 nach einer photographischen Aufnahme abgebildet 148

Fig. 305.



ist. Dass die durch Erwärmung zum Aufsteigen gebrachte Luftströmung sehr kräftig sein kann, beweisen unter anderem die (jetzt allerdings ausser Mode gekommenen) durch die vom offenen Feuer aufsteigenden Gase getriebenen Bratenwender, sowie die in rasche Rotation versetzten Ventilationsrädchen, welche manchmal an Fenstern zu sehen sind (wobei aber nicht das Rädchen die Ventilation bewirkt, wie Manche glauben, sondern umgekehrt die Ventilation das Rädchen treiben muss und dadurch geschwächt wird). Dass die Gase, also auch die Luft, schlechte Wärmeleiter sind, geht daraus hervor, dass Körper, welche von allen Seiten von Luftschichten umgeben sind, nur sehr langsam erwärmt und erkaltet werden können, wenn nur der Wechsel der Luftschichten verhindert wird. Dadurch erklärt sich die Wirksamkeit der doppelten Fenster und der doppelten Thüren, um ein Zimmer warm zu halten. Das schlechte Leitungsvermögen lockerer Körper, wie Asche, Flaum, Stroh, Wolle etc., rührt grösstentheils daher, dass die zahllosen Zwischenräume mit Luft ausgefüllt sind, welche überdies am Strömen verhindert ist.

Die Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Gase ist übrigens sehr ungleich, wie dies schon aus den von Dulong und Petit gemachten Beobachtungen hervorgeht, dass ein erhitzter Körper in Wasserstoffgas schneller erkaltet als in atmosphärischer Luft. Für die ungleiche Leitungsfähigkeit der Gase spricht auch die von Grove zuerst beobachtete Thatsache, dass ein in atmosphärischer Luft galvanisch glühender Platindraht bei gleicher Stromstärke in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas dunkel bleibt. Zur Wiederholung dieses Versuches kann man sich des Fig. 306 abgebildeten Apparates bedienen, welcher wohl ohne weitere Erklärung verständlich ist. Die eine der Glasröhren enthält Wasserstoff, die andere atmosphärische Luft oder Kohlensäuregas. Die Gase sind durch Quecksilber abgesperrt; a und a_1 sind zwei vollkommen gleich lange und gleich dicke Platindrähte. Wenn man einen allmälig verstärkten Strom durch diese Drähte hindurchsendet, so kommt zuerst der von Kohlensäure umgebene ins Glühen, während der andere ganz dunkel bleibt. Bringt man bei gesteigerter Stromstärke endlich auch den vom Wasserstoff umgebenen Draht ins Glühen, so ist es doch ungleich weniger intensiv als das Glühen des anderen Drahtes.

Die Wärmeleitung durch Wasserstoffgas hat Magnus[1]) auf folgende Art nachgewiesen.

Ein 2 cm weites und 10 cm langes Glasrohr war unten zugeschmolzen und oben luftdicht durch einen Kork verschlossen. In der Mitte des Rohres befand sich das Gefäss eines Thermometers, dessen Röhre durch den Kork hindurchging. Um das Rohr mit verschiedenen Gasen füllen zu können, waren neben dem Thermometer noch zwei enge,

[1]) Pogg. Ann., Bd. CXII.

mittelst Hähnen verschliessbare Glasröhren durch den Kork geführt. Diese Vorrichtung wurde nun in einen Glaskolben eingeführt, in welchem Wasser fortwährend im Kochen erhalten wurde, so dass sie ringsum von den Dämpfen des siedenden Wassers umgeben war. Es wurde nun die Zeit beobachtet, welche verging, bis das Thermometer von 20° C. auf 80° oder 90° C. gestiegen war, wenn das Innere des besagten Glasrohres mit verschiedenen Gasen gefüllt war. Es ergab sich für

	von 20° bis 80°	von 20° bis 90°
Atmosphärische Luft . . .	3,5 Minuten	5,25 Minuten
Wasserstoff	1,0 „	1,4 „
Kohlensäure	4,25 „	6,3 „
Ammoniak	3,5 „	5,5 „

Die ungleich raschere Erwärmung des Thermometers, wenn dasselbe von Wasserstoffgas umgeben ist, kann nur von einer besseren Leitungsfähigkeit dieses Gases für die Wärme herrühren. Der Einfluss der Strömungen, welcher übrigens bei allen Gasen in gleicher Weise wirkt, ist hier auf ein Minimum reducirt, da das Rohr, welches die Gase enthält, ringsum gleichmässig erwärmt wird.

Eine zweite Reihe von Versuchen über die Wärmeleitung durch Gase hat Magnus in folgender Weise angestellt: Auf ein Gefäss *A*, Fig. 307, aus sehr dünnem Glase, 56 mm weit, 160 mm hoch und oben

Fig. 306.

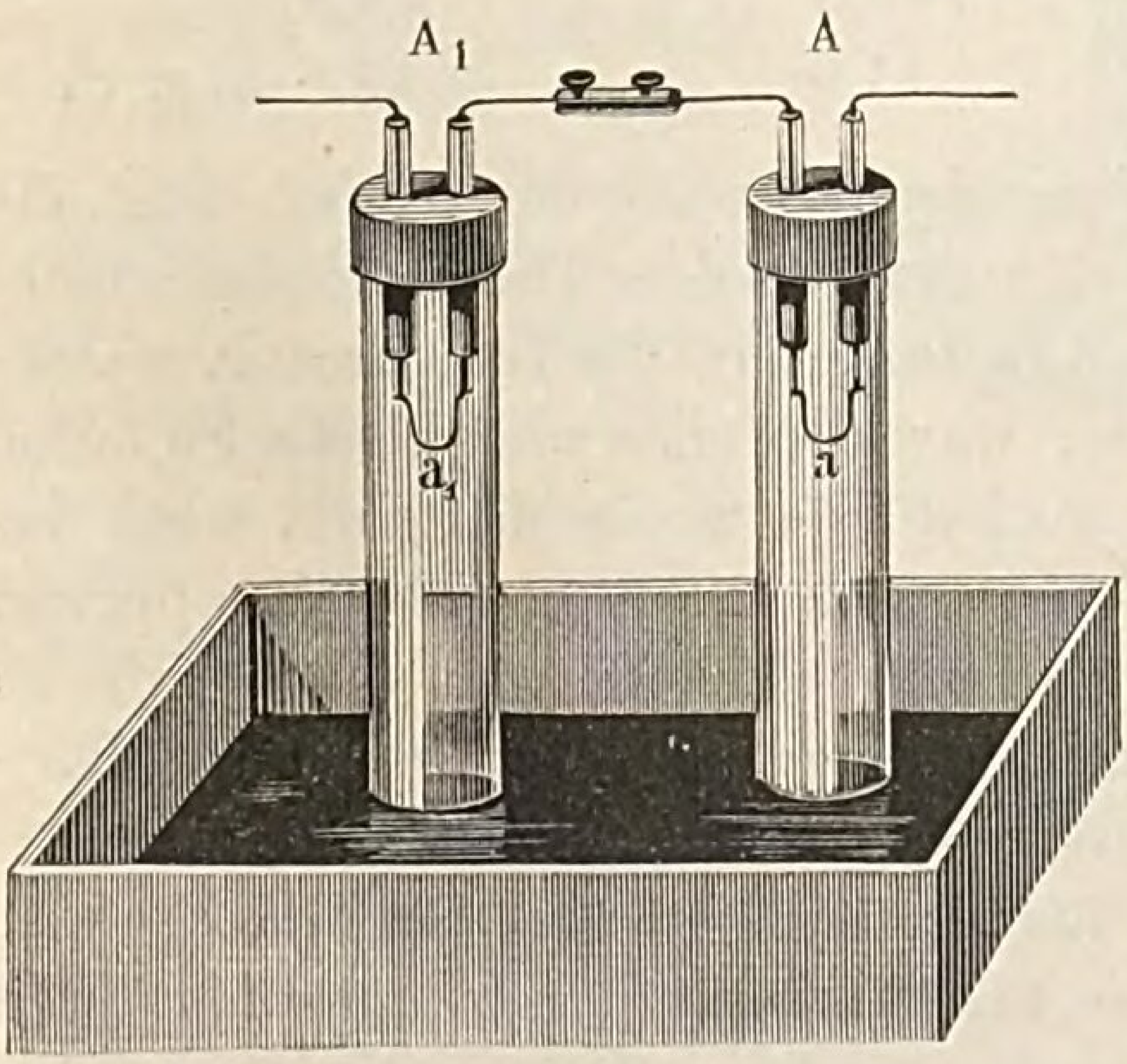
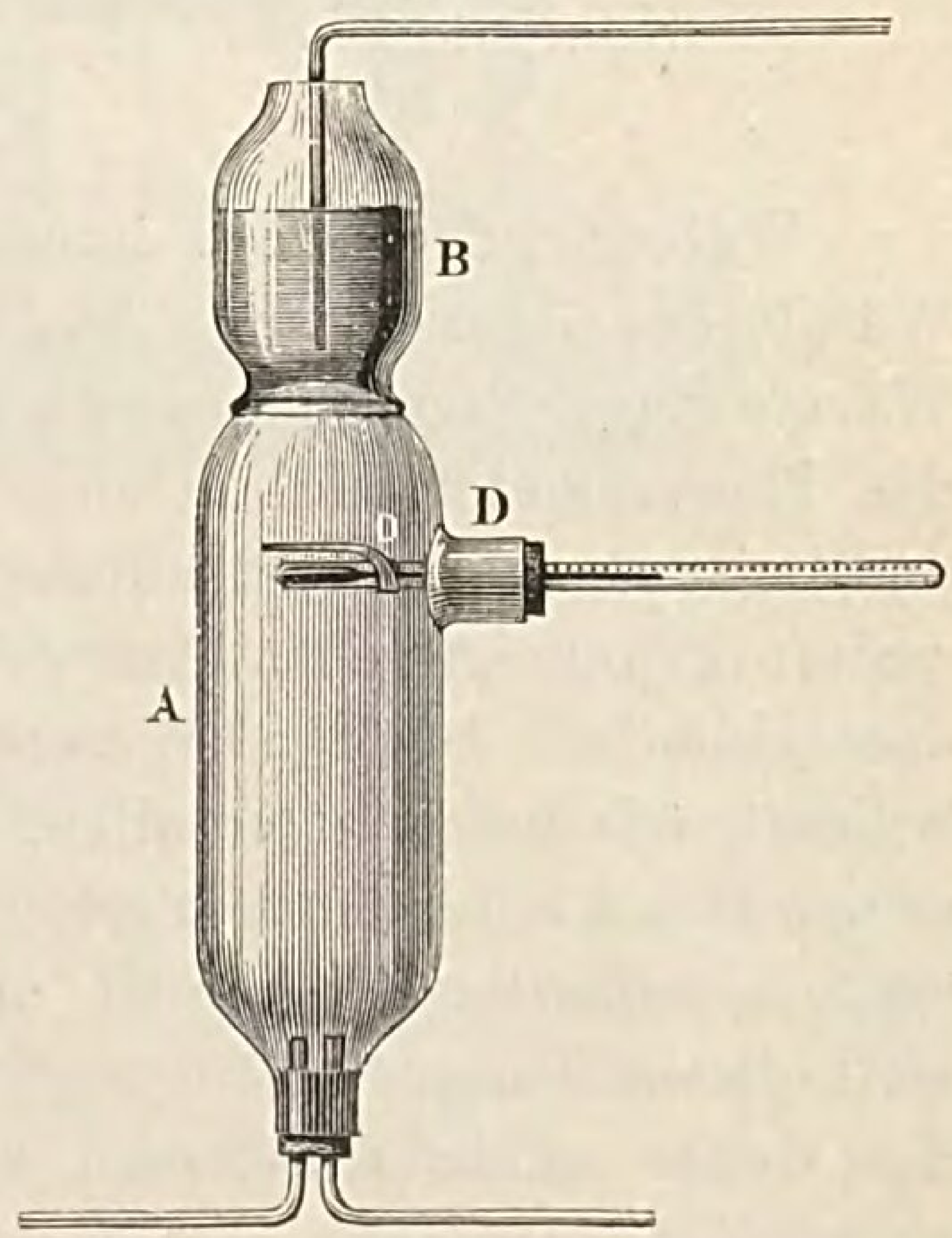


Fig. 307.



geschlossen, ist ein zweites Gefäss *B* aufgelöthet. Das Gefäss *A* ist seitlich mit einem Tubulus *D* versehen, in welchen ein Thermometer luftdicht so eingesetzt ist, dass sein Gefäss in der Axe des Gefässes *A* 35 mm unter dem Boden von *B* liegt. Das untere Ende von *A* ist mittelst eines Korkes geschlossen, durch welchen zwei enge mit Hähnen versehene Röhren gehen, die dazu dienen, *A* zu evacuiren und mit

verschiedenen Gasen zu füllen. In das Gefäss *B* wurde kochendes Wasser gegossen und dasselbe dadurch im Kochen erhalten, dass man aus einem Glaskolben, in welchem Wasser siedend erhalten wurde, Wasserdämpfe durch ein Glasrohr einströmen liess.

Die Kugel des Thermometers war durch einen kleinen Schirm *o* gegen directe Bestrahlung von oben geschützt. Die ganze Vorrichtung war in einem weiteren Glasgefässe enthalten, welches Luft von 15°C. enthielt.

Je nach der Gasart, welche in *A* enthalten war, erreichte das Thermometer 20 bis 40 Minuten nach dem Momente, in welchem das heisse Wasser in *B* eingegossen und die Dämpfe in dasselbe eingeleitet worden waren, seinen höchsten Stand, den es dann unverändert beibehielt.

In der folgenden Tabelle ist angegeben, wie hoch das Thermometer über die Temperatur der Luft (15°) stieg, welche das Gefäss *A* umgab, wenn dasselbe verschiedene Gase unter dem beigeschriebenen Druck enthielt.

Atmosphärische Luft . .	759,4 mm	9,6° C.
	11,6	11,7
Sauerstoffgas	771,2	9,6
	10,0	11,6
Wasserstoffgas	760,0	13,0
	11,7	11,8
Kohlenoxydgas	760,0	9,5
	11,0	11,6 u. s. w.

Während der Dauer eines Versuches wurden der Schirm und die Wände des Gefässes warm und beide theilten dem Thermometer wieder Wärme durch Strahlung und durch Leitung mit, die Temperatur, welche das Thermometer endlich annahm, war also eine complicirte Function der Leitung und der Strahlung, weshalb sie weder das eine, noch das andere genau angiebt. Aus den angeführten Zahlen geht aber hervor, dass jedenfalls bei dem Wasserstoffgas eine Leitung von Schicht zu Schicht, wie bei den Metallen, stattfindet, einmal, weil bei atmosphärischem Drucke der Temperaturüberschuss des Thermometers für Wasserstoffgas bedeutend höher ist, als für alle anderen Gase, dann aber auch, weil dieser Temperaturüberschuss für Wasserstoff mit der Dichtigkeit des Gases wächst, während bei allen anderen Gasen das Gegentheil stattfindet.

Ein Vorleseversuch, der geeignet ist, das verschiedene Leitungsvermögen von Luft, Wasserstoff und Kohlensäure, dagegen das nahezu gleiche Leitungsvermögen desselben Gases unter verschiedenem Druck einem grösseren Auditorium zu demonstriren, ist von A. Kundt[1])

[1]) Wiedem. Ann. 2, 384, 1877.

beschrieben worden. Um ein etwa 15 mm weites und 20 cm langes unten geschlossenes Glasrohr *ab* (Fig. 308) ist bei *c* ein etwas weiteres, ebenfalls geschlossenes, mit einer Seitenröhre *e* versehenes Glasrohr *cd* angeschmolzen. Der Zwischenraum wird mit der Quecksilberpumpe ausgepumpt, dann mit einem Gase gefüllt und hierauf die Seitenröhre zugeschmolzen. Drei solcher Apparate, deren einer mit Luft, ein zweiter mit Wasserstoff, ein dritter mit Kohlensäure bei gleichem Drucke gefüllt sind, werden mit gleichen Mengen Aether einige Centi-

Fig. 308.

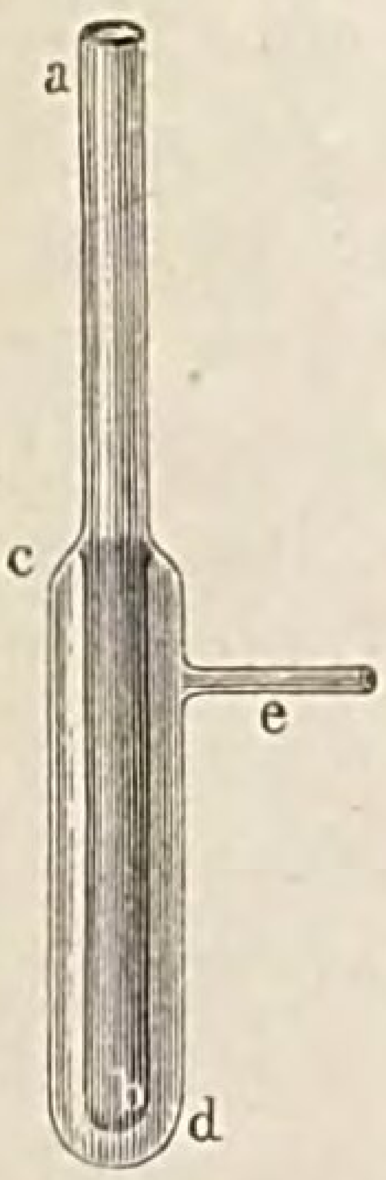
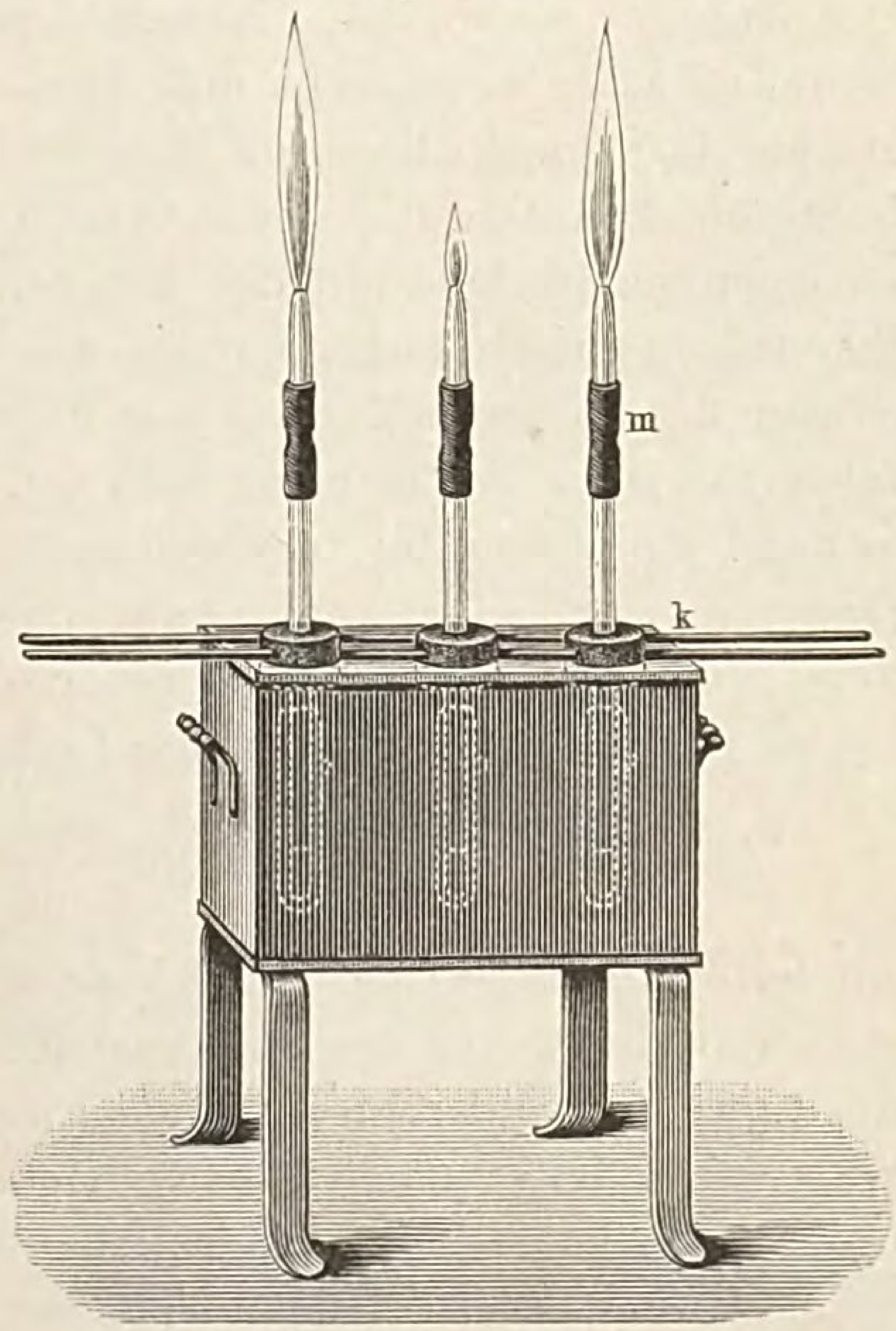


Fig. 309.



meter hoch gefüllt und zugleich neben einander in ein Gefäss mit siedend heissem Wasser getaucht (Fig. 309). Durch Anzünden der ausströmenden Aetherdämpfe erkennt man sofort, dass der Aether in dem mit H gefüllten Apparate am frühesten und stärksten, in dem mit CO_2 gefüllten am langsamsten erwärmt worden ist. Die Flamme entsteht nämlich beim ersteren früher und wird bedeutend grösser. Vergleicht man auf ähnliche Weise zwei Apparate, welche ein und dasselbe Gas bei verschiedenen Drucken, z. B. 760 mm und 50 mm, enthalten, so merkt man keinen Unterschied in der Erscheinung. Die Leitungsfähigkeit der Gase ist also unabhängig vom Druck. Wenn sich ein solcher Unterschied noch in geringem Maasse zeigt, so kommt es daher, dass bei grösserem Drucke der Einfluss der Strömung viel grösser ist, als bei geringerem Drucke.

Genauere Methoden zur Messung des Wärmeleitungsvermögens der Gase wurden zuerst durch J. Stefan eingeführt. Sein Apparat bestand aus zwei in einander gesetzten Cylindern von dünnem Kupfer- oder Messingblech, von denen der innere 6,88 cm Höhe, und 1,85 cm Radius hatte, der äussere so gross war, dass seine Innenfläche überall

um 0,2346 cm von der Oberfläche des inneren entfernt stand. Der Deckel des äusseren war abnehmbar und hatte in der Mitte eine durch einen Kork verschlossene Oeffnung, durch welche ein Glasrohr hindurchging, dessen offenes Ende in eine Tubulatur des inneren Cylinders luftdicht eingekittet war. Das äussere Ende des Glasrohres ging zuerst vertical aufwärts, dann umbiegend vertical abwärts in eine mit Quecksilber gefüllte Eprouvette. Der innere Cylinder sammt Glasröhre fungirte als ein Luftthermometer. Das zu untersuchende Gas erfüllte den Zwischenraum der beiden Cylinder.

Der Apparat wurde bei Zimmertemperatur in eine Mischung von Schnee und Wasser eingesenkt und dann genau die Zeiten beobachtet, in welchen das Quecksilber im Manometer gewisse Höhen erreichte. Aus letzteren konnten die momentanen Temperaturen der Luft im inneren Cylinder, welche mit der Temperatur der äusseren Oberfläche desselben als identisch angenommen wurden, abgeleitet werden. Die Temperatur des äusseren Mantels war gleich 0^0, die Temperaturdifferenz war daher für jeden Zeitmoment bekannt. Ebenso waren die Flächeninhalte der Cylindermäntel, sowie deren Abstand bekannt. Die übergegangene Wärmemenge konnte aus dem Wasserwerthe des inneren Cylinders und der Anfangstemperatur derselben berechnet werden. Aus diesen Daten leitete Stefan das Leitungsvermögen der Luft ab zu

$$k = 0{,}0000558 \frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm} \cdot \mathrm{sec.}},$$

die Luft leitet also 3400 mal schlechter als Eisen.

Maxwell hatte aus der kinetischen Gastheorie vorher bestimmt, dass die Luft 3500 mal schlechter als Eisen leiten müsse.

Wasserstoff leitet nach Stefan siebenmal so gut als Luft. Die Dichte der Gase hatte keinen merklichen Einfluss auf deren Leitungsvermögen. Auch diese beiden Thatsachen waren von Maxwell vorausberechnet worden.

Die Methode von Stefan wurde später von Kundt und Warburg und Anderen noch verbessert und insbesondere der Einfluss der Strahlung ermittelt, indem sie den Apparat so leer als möglich machten, und so die Strahlung allein ohne Leitung wirken liessen. Eine andere von Schleiermacher angewendete Methode beruht auf demselben Principe, wie der oben beschriebene Versuch von Magnus.

Eine von mehreren Physikern wiederholt untersuchte Frage ist die nach der Veränderlichkeit des Wärmeleitungsvermögens k mit der Temperatur. Winkelmann stellte dafür die Beziehung

$$k_t = k_0\,(\tau + \gamma t)$$

auf, wonach sich das Wärmeleitungsvermögen proportional mit der Temperatur erhöht, die Werthe von γ sind bei verschiedenen Gasen verschieden und bei Dämpfen merklich grösser als bei Gasen, doch stimmen die Werthe des Temperaturcoëfficienten γ bei verschiedenen

Physikern nicht mit einander überein. Die nachfolgende Tabelle giebt sowohl über die neuesten Bestimmungen von k als von γ für Gase und Dämpfe Aufschluss [1]).

Substanz	Temperatur	Wärmeleitungsvermögen $k\left(\frac{g}{cm\text{-}sec.}\right)$	Temperaturcoëfficient γ	Beobachter
Luft	ca. 10°	0,0000558	—	Stefan
"	0	0,0000492	—	Kundt u. Warburg
"	0	0,0000568	0,00190	Winkelmann
"	0	0,0000484	0,00183	Grätz
"	0	0,0000562	0,00281	Schleiermacher
Wasserstoff	7	0,0003829	0,00175	Winkelmann
"	0	0,0003190	0,0016	Grätz
"	0	0,0003198	—	Kundt u. Warburg
"	0	0,0004100	0,00275	Schleiermacher
Kohlensäure	0	0,0000322	0,00401	Winkelmann
"	—	0,0000309	0,0022	Grätz
"	—	0,0000290	—	Kundt u. Warburg
"	—	0,0000327	0,00548	Schleiermacher
Sauerstoff	7	0,0000563	—	Winkelmann
Stickstoff	7	0,0000524	—	"
Stickoxydul	0	0,0000350	—	"
Stickoxyd	7	0,0000460	—	"
Kohlenoxyd	0	0,0000499	—	"
Ammoniak	0	0,000058	—	"
Sumpfgas	7	0,0000647	—	"
Aethylen	0	0,0000395	—	"
Wasserdampf	—	—	0,00439	"
Alkoholdampf	—	—	0,00615	"
Aetherdampf	—	—	0,00701	"
Schwefelkohlenstoffdampf	—	—	0,00572	"
Quecksilberdampf	203	0,00001846	0,0074	Schleiermacher

[1]) Dieselbe ist auszugsweise dem Handbuch von Winkelmann 2 [2], 319 entnommen.

Achtes Capitel.

Von der Wärmestrahlung.

149 **Allgemeines über Wärmestrahlung und Instrumente zur Beobachtung derselben.** Im Eingange des §. 142 haben wir darauf hingewiesen, dass die Fortpflanzung der Wärme ausser durch Leitung noch auf eine hiervon ganz verschiedene Art stattfinden könne, welche mit der Ausbreitung des Lichtes aufs Nächste verwandt ist. Wir nennen daher diese Wärmefortpflanzung Wärmestrahlung. Die Ausbreitung der Wärme durch Strahlung ist auch durch den leeren Raum hindurch möglich, wie denn die Sonnenwärme durch den leeren Weltraum auf unsere Erde gelangt. Unter leerem Raume verstehen wir dabei freilich nur einen solchen, der keine wägbare Materie enthält, dagegen stellen wir uns vor, dass der Weltenraum mit dem Aether erfüllt sei, dessen Eigenschaften wir in der Lehre vom Licht angegeben haben, und wir schreiben der Wellenbewegung dieses Aethers nicht bloss die Lichterscheinungen, sondern auch die der strahlenden Wärme zu.

Man war früher[1]) der Ansicht, dass die Sonne und überhaupt die glühenden Körper ein Gemenge von dreierlei verschiedenen Strahlen aussenden, Lichtstrahlen, Wärmestrahlen und chemisch wirksame Strahlen, so zwar, dass die eine Gattung dieser Strahlen nur Licht, die andere nur Wärme beziehungsweise chemische Wirkungen hervorbringt. Von warmen Körpern, die nicht leuchten, glaubte man, dass sie nur Wärmestrahlen allein aussenden. Heute sind wir anderer Ansicht. Wir nehmen an, dass es, von den Polarisationsarten abgesehen, nur eine Art von Aetherstrahlen gebe, die sich ausser durch verschieden grosse Intensität nur durch die verschiedene Schwingungszahl, welcher (in demselben Medium) eine verschiedene Wellenlänge entspricht, von einander unterscheiden. Alle diese Strahlen können, in den Körpern, von welchen sie absorbirt werden, gewöhnliche Wärme

[1]) So noch zu Zeiten W. Herschel's um 1800.

erzeugen, deren Quantität der Energie der absorbirten Strahlen äquivalent ist. Wir wären daher insofern berechtigt, sie alle als „Wärmestrahlen" zu bezeichnen. Ein Theil dieser Strahlen, nämlich diejenigen, deren Schwingungszahl ungefähr zwischen 400 und 800 Billionen Schwingungen pro Secunde beträgt, hat die besondere Eigenschaft, auf der Netzhaut des Auges eine specielle Empfindung, Licht genannt, hervorzurufen. Diese Strahlen werden daher auch Lichtstrahlen genannt. Endlich haben viele Strahlen, und zwar nicht allein die Lichtstrahlen, sondern insbesondere noch diejenigen grösserer Schwingungszahl, die Fähigkeit, in den Körpern, von denen sie absorbirt werden, unter Umständen chemische Wirkungen zu äussern. Wir nennen daher diese Strahlen ausserdem noch chemisch wirksame Strahlen. Während man also früher die Strahlen nach verschiedenen Qualitäten, die man ihnen zuschrieb, classificirte, unterscheiden wir jetzt bei ihnen nur die verschiedenen Offenbarungsarten oder Umwandlungsproducte der in ihnen vorhandenen Energie, welche je nach dem Objecte, auf welches sie treffen, verschieden ausfallen.

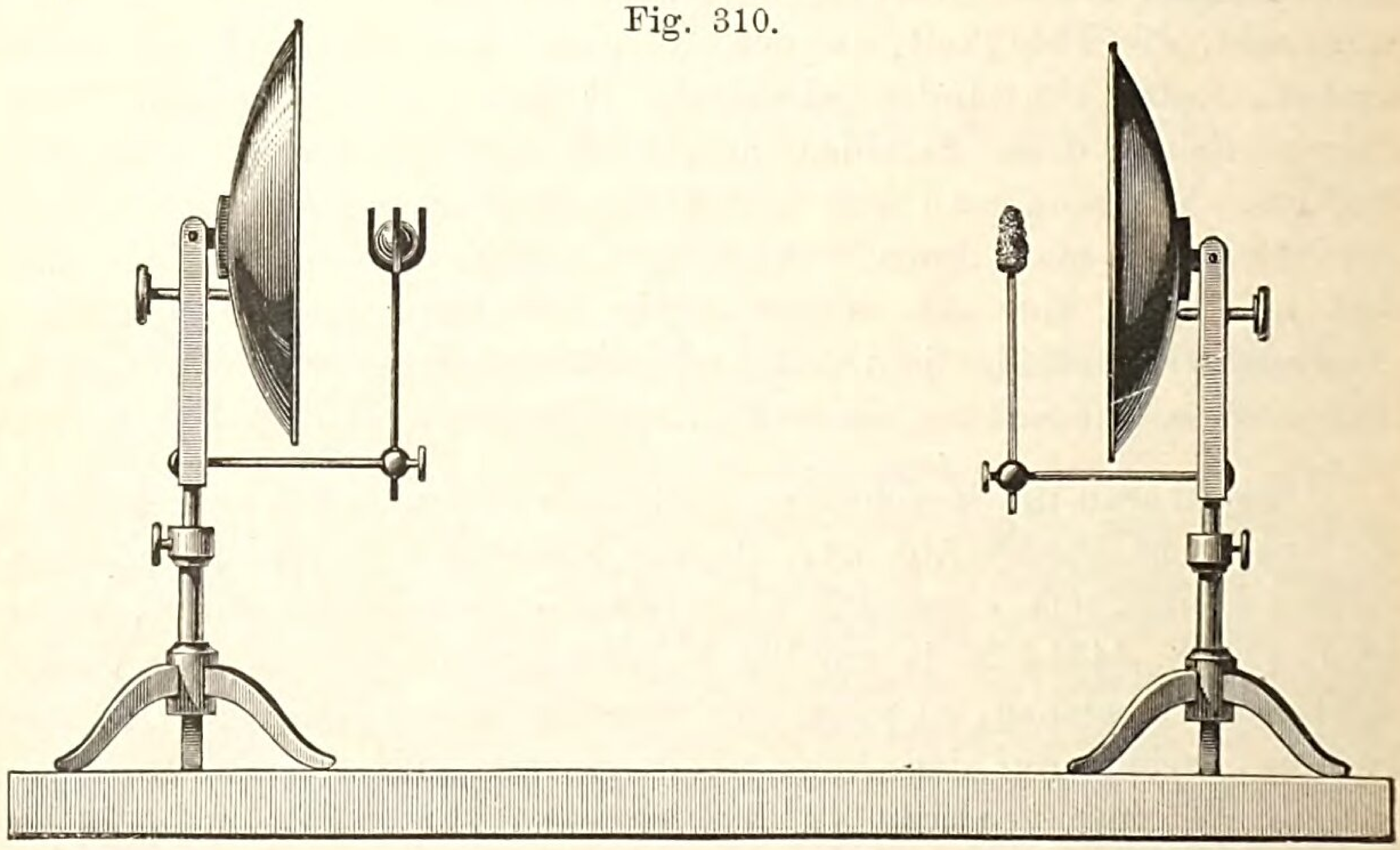
Obwohl nun die Sprechweise „sichtbare und unsichtbare Strahlen" insofern nicht stichhaltig ist, als die Strahlen selbst nicht gesehen werden können (ja eigentlich nicht einmal wirklich existiren, siehe Bd. II [1], S. 445), da ja nur die Objecte gesehen werden, von denen Lichtwellen ausgehen, so pflegt der Sprachgebrauch doch jene Aetherstrahlen, welche auf das Auge nicht wirken, als unsichtbare oder dunkle Wärmestrahlen zu bezeichnen und dadurch von jenen Wärmestrahlen, die zugleich Lichtstrahlen sind, zu unterscheiden. Auch der Ausdruck „strahlende Wärme" ist streng genommen physikalisch nicht richtig, denn die Wärme entsteht erst dort, wo die Strahlen absorbirt werden, und sie hört auf, Wärme zu sein, sobald sie sich in strahlende Energie umgewandelt hat. Doch ist auch dieser Ausdruck üblich geworden.

So wie die Lichtstrahlen durch Körper wie Glas hindurchgehen, ohne sie zu erleuchten, so können sie, wie auch alle übrigen Wärmestrahlen, durch gewisse Körper, wie Luft, Steinsalz, Sylvin, hindurchgehen, ohne sie merklich zu erwärmen. So treffen die Sonnenstrahlen unsere Erde, nachdem sie die ganze Atmosphäre durchdrungen haben; sie erwärmen die Erdoberfläche, während die höheren Regionen der Luft kalt bleiben; die Wärmestrahlen gehen also grossentheils durch die Atmosphäre hindurch, ohne von ihr absorbirt zu werden. Wenn man sich dem Feuer eines Ofens nähert, so empfindet man eine brennende Hitze, und doch ist die Luft zwischen uns und dem Feuer nicht bis zu einem solchen Grade erwärmt, denn wenn man einen Schirm vorhält, verschwindet diese Hitze augenblicklich, was unmöglich wäre, wenn wirklich die ganze uns umgebende Luftmasse eine so hohe Temperatur hätte. Heisse Körper senden also nach allen Seiten

hin wärmeerregende Strahlen aus, welche durch die Luft hindurchgehen, wie die Lichtstrahlen durch durchsichtige Körper.

Wenn man zwei grosse sphärische oder parabolische Hohlspiegel, Fig. 310, von polirtem Messingblech, 5 bis 6 m von einander entfernt, so aufstellt, dass die Axen beider Spiegel in eine Linie zusammenfallen, wenn man alsdann in den Brennpunkt des einen Spiegels ein Stück Zunder, in den Brennpunkt des anderen aber eine fast weissglühende Eisenkugel oder glühende Kohlen bringt, deren Verbrennung man durch

Fig. 310.



einen Blasebalg lebhaft unterhält, oder den Lichtbogen einer elektrischen Bogenlampe, so wird sich der Zunder alsbald entzünden, als ob er mit Feuer in Berührung wäre. Dieser Versuch zeigt, dass der glühende Körper Wärmestrahlen aussendet; denn es ist klar, dass der Zunder nicht etwa dadurch angezündet wird, dass die zwischenliegenden Luftschichten allmälig so stark erhitzt worden sind. Bringt man den Zunder aus dem Brennpunkte weg, so wird er nicht mehr entzündet, wenn man ihn auch dem glühenden Körper weit näher bringt.

Bringt man an die Stellen der glühenden Kugel eine Kugel von 300° und an die Stelle des Zunders ein gewöhnliches Thermometer, so wird das Thermometer rasch steigen, also auch die Kugel von 300° sendet Wärmestrahlen aus.

Wenn man die 300° heisse Kugel mit einem Gefässe voll kochenden Wassers oder mit Wasser von 90°, 80° oder 70° vertauscht, so beobachtet man vielleicht gar keine Temperaturerhöhung mehr am Thermometer; dies beweist aber noch nicht, dass die Wände des Gefässes bei dieser Temperatur keine Wärme mehr ausstrahlen, sondern nur, dass hier das gewöhnliche Thermometer nicht empfindlich genug ist. Man muss deshalb empfindlichere Instrumente zu Hülfe nehmen,

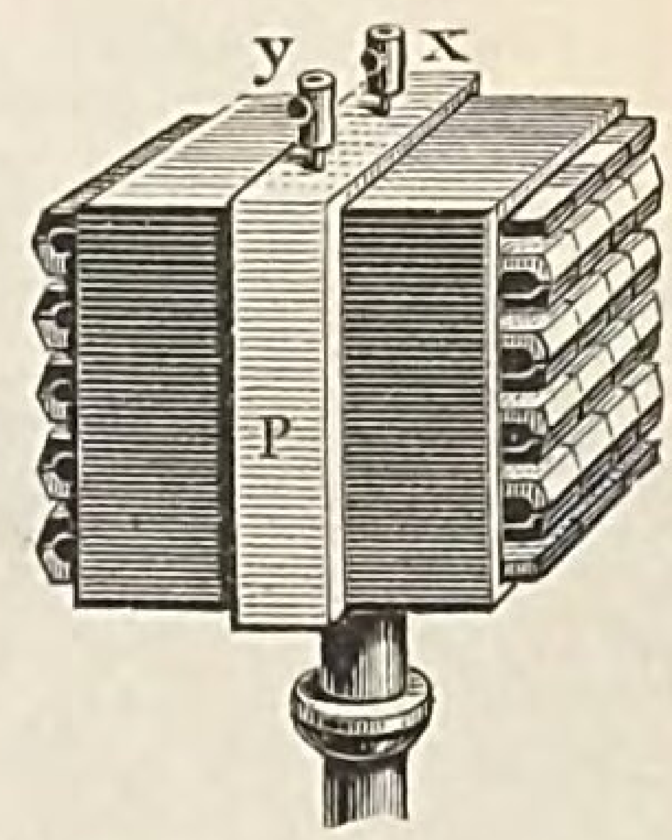
etwa Rumford's oder Leslie's Differentialthermometer, S. 141, oder Melloni's Thermomultiplicator.

Wenn man in den Brennpunkt des einen Hohlspiegels, Fig. 310, die eine Kugel eines Differentialthermometers, in den Brennpunkt des anderen aber irgend einen Körper von 1 bis 2 cm Durchmesser bringt, so wird sich zeigen, dass dieser stets Wärme ausstrahlt, sobald seine Temperatur nur etwas die Temperatur der Umgebung übersteigt.

Wenn die Temperatur der Umgebung über 0⁰ ist, so wird ein Stück Eis, in den Brennpunkt des einen Hohlspiegels gebracht, das Sinken eines Thermoskops veranlassen, welches sich im Brennpunkte des anderen Hohlspiegels befindet. Dies beweist aber nicht, dass eine Kältestrahlung stattfindet; das Thermoskop sinkt, weil es mehr Wärme nach dem Eise ausstrahlt, als es von dem Eise zurückempfängt.

Wenn man des Nachts einen Hohlspiegel gegen den heiteren Himmel richtet, so wird ein Thermometer, welches im Brennpunkte dieses Hohlspiegels sich befindet, sinken müssen, weil es seine Wärme nach dem freien Himmelsraume ausstrahlt, ohne dass von dorther sein Wärmeverlust ersetzt wird.

Fig. 311.



Weit empfindlicher als das Differentialthermometer ist Melloni's Thermomultiplicator. Er besteht aus einer thermoelektrischen Säule, Fig. 311, und aus einem sehr empfindlichen Multiplicator. Wir werden diese beiden Apparate in der Elektricitätslehre kennen lernen. Hier sei nur erwähnt, dass die thermoelektrische Säule bei sehr geringer einseitiger Temperaturänderung einen elektrischen Strom giebt, welcher durch den Multiplicator oder ein anderes Galvanometer gemessen werden kann und so den Grad der Erwärmung ermitteln lässt.

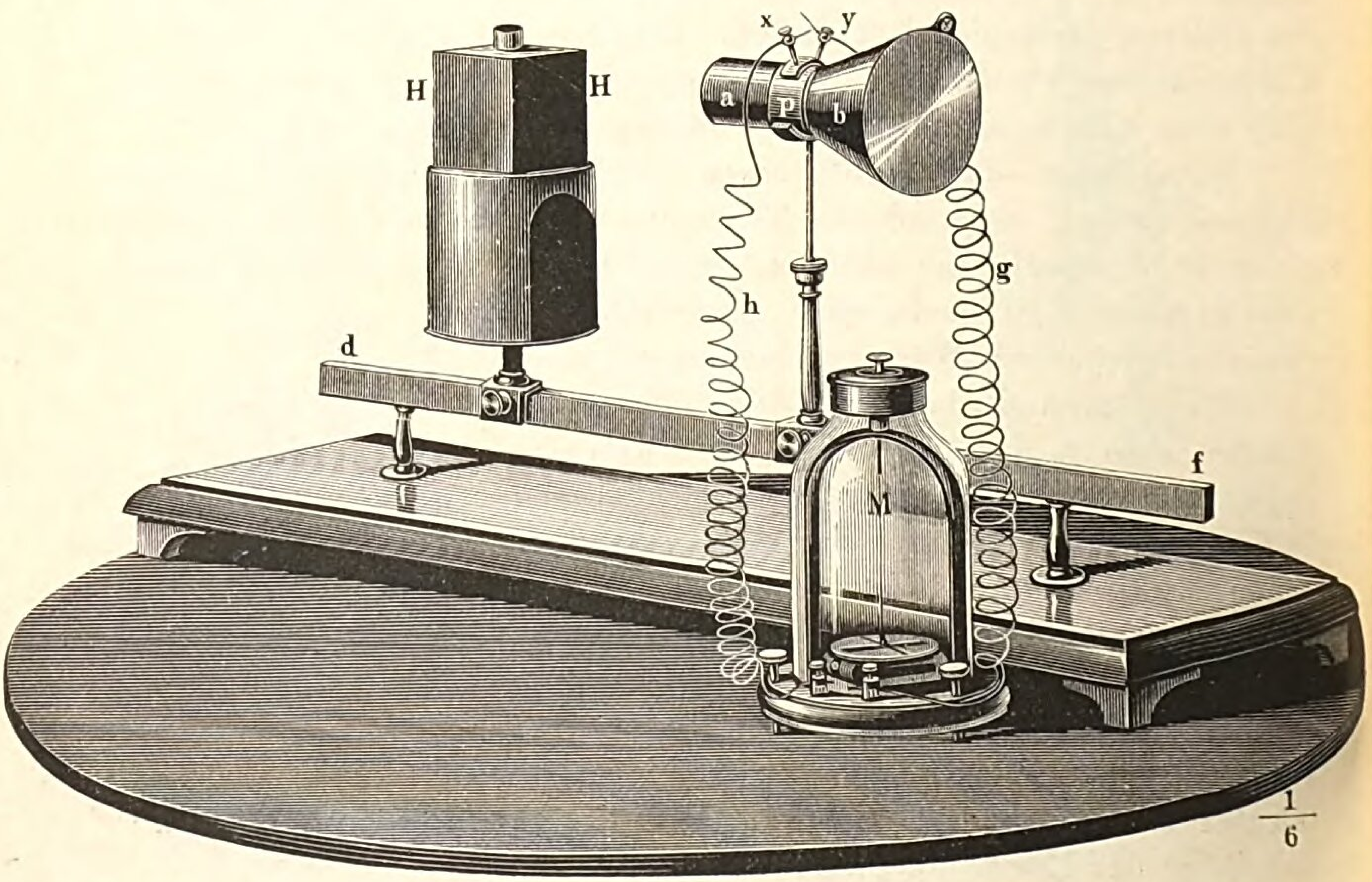
Die Säule ist sorgfältig an beiden Enden mit Russ geschwärzt und mit ihrer Fassung bei *p*, welche bei einigen Instrumenten viereckig ist, wie Fig. 311, bei anderen rund, wie Fig. 312 (a. f. S.), auf einem Stativ befestigt. Die Hülsen *a* und *b*, welche an die Fassung *p* angesteckt werden, dienen dazu, Luftströmungen und Seitenstrahlungen von der Thermosäule abzuhalten. Während die der Wärmequelle zugewendete Hülse (in Fig. 312 die Hülse *a*) offen ist, muss die abgewendete Hülse (in unserem Falle also *b*) geschlossen sein. Die conische Hülse *b* wird der Wärmequelle zugekehrt, um, wenn es nöthig ist, die Wärmestrahlen mehr zu concentriren. Der zu dieser Thermosäule gehörige Multiplicator *M*, Fig. 312, hat eine astatische Nadel, deren Einrichtung wir in der Lehre vom Magnetismus beschreiben werden. Der nicht gar zu dünne Kupferdraht desselben, welcher eine Gesammtlänge von 7 bis 8 m hat, bildet ungefähr 40 Windungen.

Um die Verbindung zwischen der thermoelektrischen Säule und dem Multiplicator herzustellen, dienen die leicht zu verlängernden

Drahtspiralen g und h, welche bei x und y mit den beiden Enden der thermoelektrischen Säule, bei m und n mit den Enden des Multiplicatordrahtes in leitender Verbindung stehen. Die geringste Temperaturdifferenz zwischen den beiden geschwärzten Enden der Säule bewirkt nun schon eine Ablenkung der Nadel, die man auf dem getheilten Kreise ablesen kann.

Man muss hier wohl den anfänglichen Ausschlag von dem eigentlichen Ausschlagwinkel, d. h. von dem Winkel unterscheiden, welchen

Fig. 312.



$\frac{1}{6}$

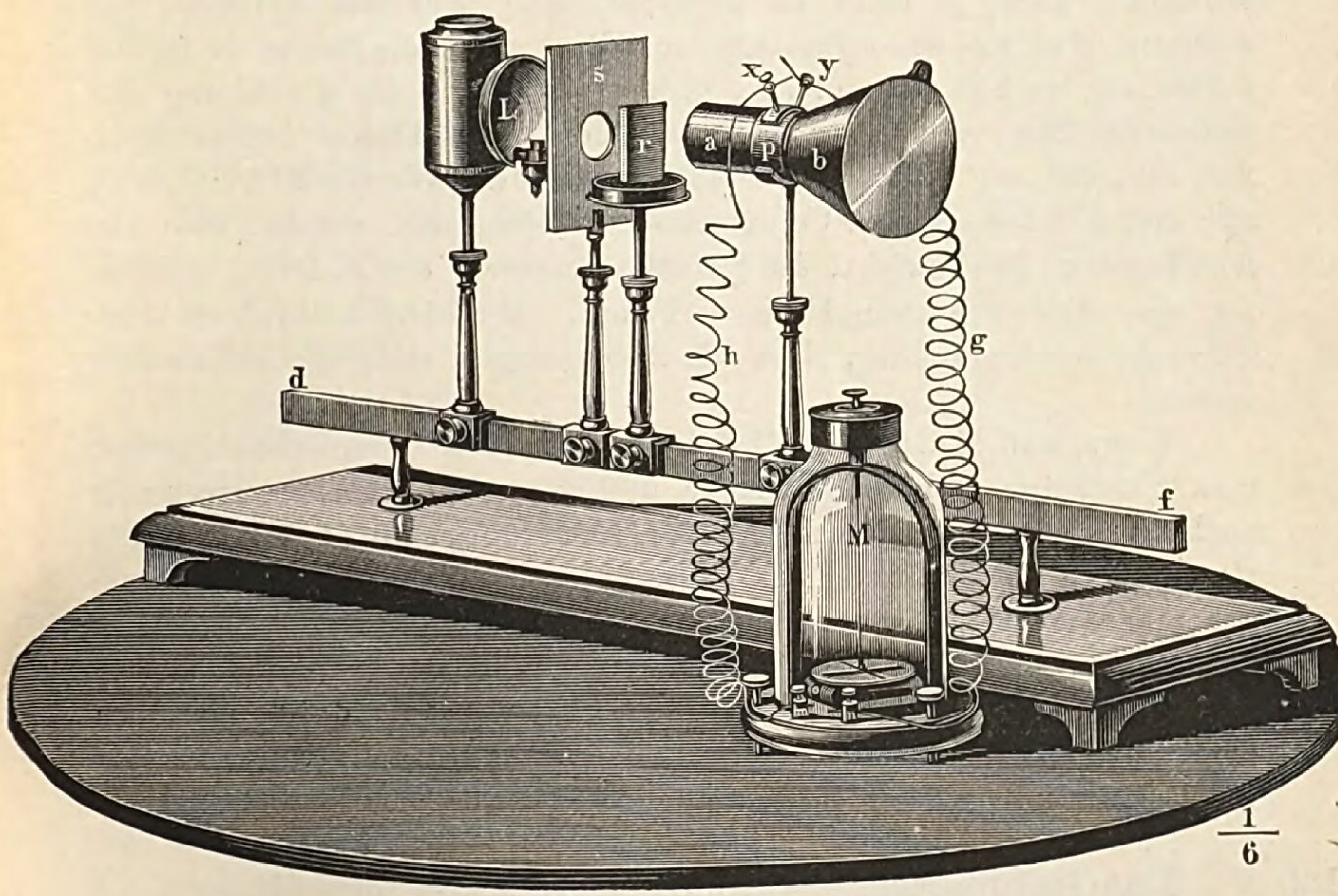
die neue Gleichgewichtslage der Nadel mit der ursprünglichen Gleichgewichtslage derselben macht. Wenn die Nadel durch die Einwirkung des Stromes aus ihrer ursprünglichen Gleichgewichtslage herausgetrieben wird, so kommt sie in ihrer neuen Gleichgewichtslage mit einer bestimmten Geschwindigkeit an, vermöge welcher sie noch weiter geht; auf dem Rückwege geht die Nadel abermals über ihre neue Gleichgewichtslage hinaus, und so kommt sie erst nach einer Reihe von Schwingungen, welche immer kleiner werden, zur Ruhe.

Um nicht immer warten zu müssen, bis die Nadel zur Ruhe kommt, hat Melloni durch Versuche das Verhältniss zwischen dem ersten und dem definitiven Ausschlage zu ermitteln gesucht, d. h. er bestimmte durch Versuche, wie gross der definitive Ausschlag ist, welcher einem jeden anfänglichen Ausschlage entspricht. Die Kenntniss dieses Verhältnisses, welches natürlich für jeden Apparat besonders ermittelt werden muss, bietet den grossen Vortheil, dass ein jeder Versuch nur

10 bis 12 Secunden dauert, während er mehrere Minuten dauern würde, wenn man warten müsste, bis die Nadel zur Ruhe gekommen ist.

Die Beobachtung des ersten Ausschlages anstatt der neuen Gleichgewichtslage bietet aber noch einen weiteren Vortheil dar. Da es nämlich ziemlich lange dauert, bis die Nadel in ihrer neuen Gleichgewichtslage zur Ruhe kommt, so dringt unterdessen die Wärme durch Leitung bis zu einiger Tiefe in die Säule ein, und es dauert dann geraume Zeit, bis dieselbe nach dem Aufhören der Strahlung wieder

Fig. 313.



auf ihre ursprüngliche Temperatur erkaltet und so wieder zu einem neuen Versuche brauchbar ist.

Die Beziehung, welche zwischen der Ablenkung der Nadel und der Temperaturdifferenz der Löthstellen der Säule stattfindet, lässt sich zwar nicht auf theoretischem, aber doch auf empirischem Wege ermitteln. Nachdem Melloni gezeigt hatte, dass die Stromstärke einer Säule von Wismuth und Antimon der Temperaturdifferenz der Löthstellen proportional ist, kam es darauf an, zu ermitteln, in welchem Verhältniss die Ablenkung der Nadel zur Stromstärke steht. Zu diesem Zwecke brachte Melloni auf jeder Seite der Säule eine constante Wärmequelle, etwa eine Locatelli'sche Lampe L, Fig. 313, eine kleine Oellampe mit quadratischem Docht, in solcher Entfernung an, dass die eine für sich allein wirkend eine Ablenkung von etwa 40^0 nach der rechten, die andere aber für sich allein eine Ablenkung von 35^0 nach

der linken Seite bewirkte; liess er nun beide Wärmequellen gleichzeitig wirken, so erhielt er eine Ablenkung von 15° nach der rechten Seite. Eine Ablenkung von 5° zwischen 35° und 40° entspricht also einer Ablenkung von 15°, von 0 an gerechnet. Man begreift nun, wie man durch Abänderung dieses Versuches eine Tabelle entwerfen kann, deren erste Columne die beobachteten Ablenkungen, die zweite aber die entsprechende Anzahl von Graden enthält, welche man erhalten würde, wenn die Ablenkung stets der Stromstärke proportional wäre, wenn also die Wirkung des Stromes auf die Nadel nicht um so schwächer wäre, je mehr sie abgelenkt ist. Für den Apparat, mit welchem Melloni seine Versuche anstellte, waren die Zahlen in beiden Columnen bis 20° ganz gleich, d. h. bis 20° war die Ablenkung der Nadel der Stromstärke proportional; den beobachteten Ablenkungen 25°, 30°, 35°, 40° und 45° entsprachen aber die Werthe 27°, 35°, 47°, 62° und 83° der zweiten Columne. Ein Strom also, welcher eine Ablenkung von 40° bewirkt, ist 62 mal stärker als ein anderer, welcher nur eine Ablenkung von 1° hervorbringt. Melloni hat jedoch seine Versuche so eingerichtet, dass die Ablenkungen stets kleiner als 30° waren.

Wenn man Melloni's Thermomultiplicator anwendet, so hat man gar keine Hohlspiegel mehr nöthig, um die Wärmestrahlung nachzuweisen. Wenn man in einer Entfernung von 1 bis 2 m die Hand gegen die Oeffnung der Hülse *b* hält, so ist die von ihr ausgehende Wärmestrahlung schon hinreichend, um die Nadel bedeutend abzulenken.

In neuerer Zeit (seit 1857) ist die Thermosäule durch ein noch empfindlicheres Instrument, das Bolometer, verdrängt worden, über welches wir im nächsten Paragraphen berichten wollen.

150 **Das Bolometer.** Svanberg[1]) hat zuerst vorgeschlagen, die Aenderung des elektrischen Leitungswiderstandes eines dünnen Drahtes mit der Temperatur zur Beobachtung der Wärmestrahlung zu verwenden und dazu die Wheastone'sche Brückenvorrichtung (Bd. III, S. 465) zu benutzen. Langley[2]) hat sich zu diesem Zwecke des Differentialgalvanometers (eines Multiplicators mit zwei symmetrischen Drahtwindungen) bedient. Baur[3]) und nach ihm Schneebeli[4]) und Angström[5]) haben, die Svanberg'sche Idee verwirklichend, ein Instrument geschaffen, das unter dem Namen „galvanisches Differentialthermometer“ oder „Bolometer“ (von *βολήμετρον*) vielfache Anwendung gefunden hat. Eine ausführliche theoretische und experi-

1) Pogg. Ann. **84**, 411, 1857.
2) Wiedem. Beiblätter **5**, 191.
3) Pogg. Ann. **19**, 13, 1883.
4) Wiedem. Ann. **22**, 430, 1884.
5) Ebend. **26**, 256, 1885.

mentelle Untersuchung und weitere Vervollkommnung hat dieses Instrument durch Lummer und Kurlbaum[1]) erfahren.

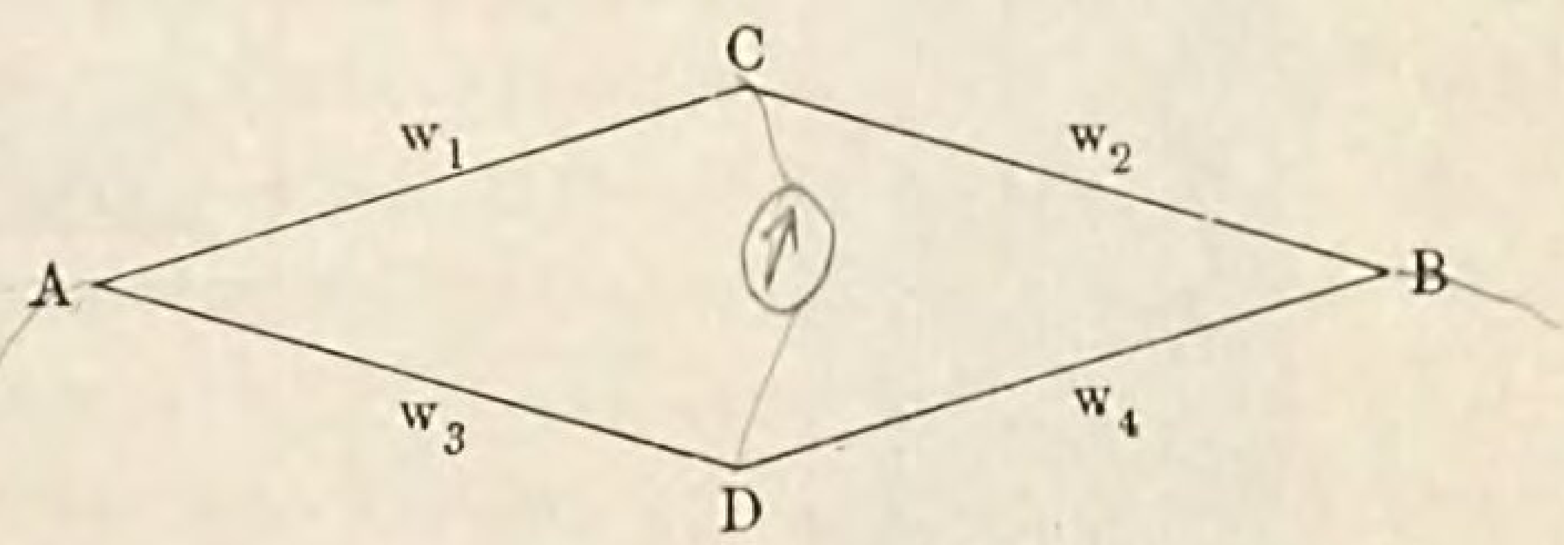
Um das Bolometer zu erklären, müssen wir zunächst über die Wheatstone'sche Brückenvorrichtung kurz Folgendes vorausschicken. Wenn man vier Drahtstücke AC, AD, BC, BD in der in Fig. 314 angedeuteten Weise zusammenfügt und überdies die Punkte A und B mit den Polen eines galvanischen Elementes, die Punkte C und D dagegen mit den Klemmen eines Galvanometers verbindet, so geht durch letzteres kein Strom, wenn für die vier Widerstände w_1, w_2, w_3 und w_4 die Proportion gilt:

$$w_1 : w_2 = w_3 : w_4,$$

also auch kein Strom, wenn $w_1 = w_2$ und $w_3 = w_4$ oder wenn alle vier Widerstände einander gleich sind.

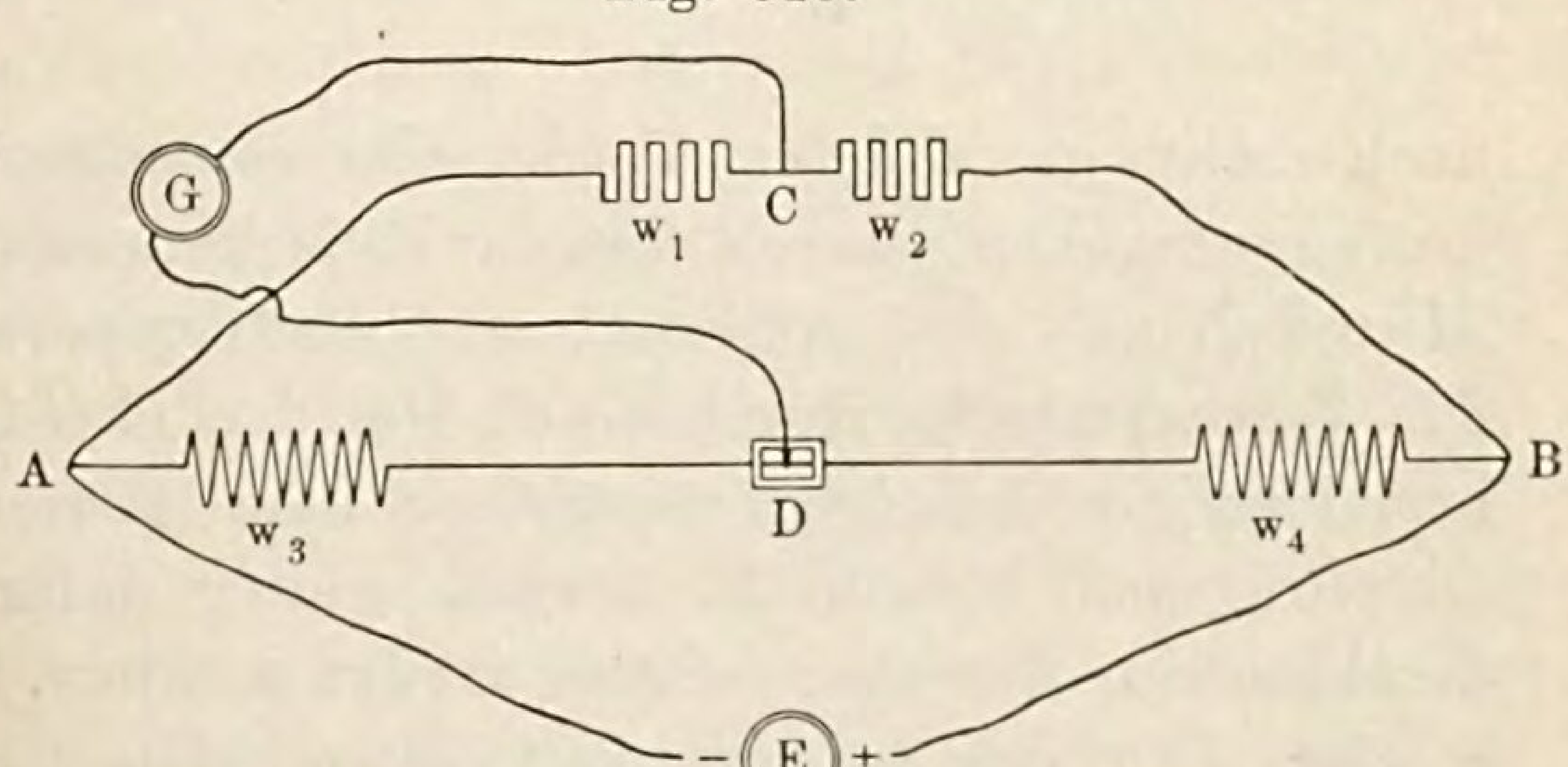
Denken wir uns diese Bedingung erfüllt, so wird sofort das Galvanometer einen Strom anzeigen, wenn einer der Widerstände, z. B. w_1, durch Bestrahlung erwärmt wird.

Fig. 314.



Das von Angström benutzte Bolometer hatte nun folgende Einrichtung. Fig. 315 zeigt wiederum die schematische Anordnung der vier Widerstände. AB ist ein geradlinig ausgespannter Eisen- oder Platindraht, an dessen Enden sich abgeglichene Widerstände in Form bifilar gewickelter, isolirter Drahtspulen befinden. D ist ein verschiebbarer Contact, durch dessen Verschiebung das Widerstandsverhältniss $w_3 : w_4$ der Zweige AD und BD in messbarer Weise geändert werden kann. Die Zweige AC und BC enthalten die in flacher Zickzackanordnung ausgespannten Drähte w_1 und w_2, von denen der eine auf constanter Temperatur gehalten wird, während der andere der Bestrahlung ausgesetzt und dadurch in seinem Widerstande geändert wird. E ist das stromgebende Element, G das Galvanometer, dessen Klemmen mit C und dem beweglichen Contact D in leitender Verbindung stehen.

Fig. 315.



[1]) Wiedem. Ann. 46, 204, 1892.

Die Widerstände w_1 und w_2 sind in der Weise, wie Fig. 316 in $^1/_2$ der natürlichen Grösse zeigt, aus Stanniol ausgeschnitten und auf einem Ebonitrahmen $R R'$ mit kreisförmigen Löchern mit Schellacklösung aufgekittet. Die beiden Stanniolgitter sind mit Platinmohr überzogen und mit Kienruss geschwärzt, um die Wärmestrahlen besser zu absorbiren. Die Messingschraube c entspricht dem Punkte C des Schemas Fig. 315. Die Schrauben a und b sind mit den Punkten A und B des Schemas durch dicke Leitungsdrähte verbunden. Der Rahmen wird im Inneren eines Holzkastens befestigt, wie Fig. 317 verkleinert im Profil zeigt, so dass die beiden Gitter senkrecht über einander stehen. Der Holzkasten ist mit Ausnahme der (in der Figur

Fig. 316.

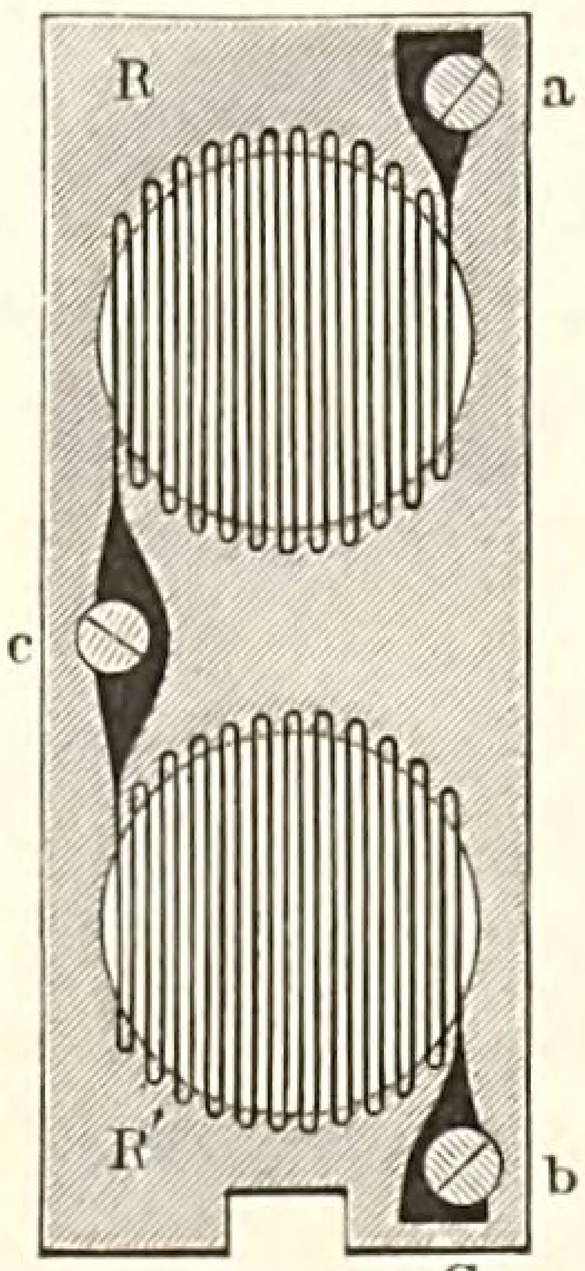
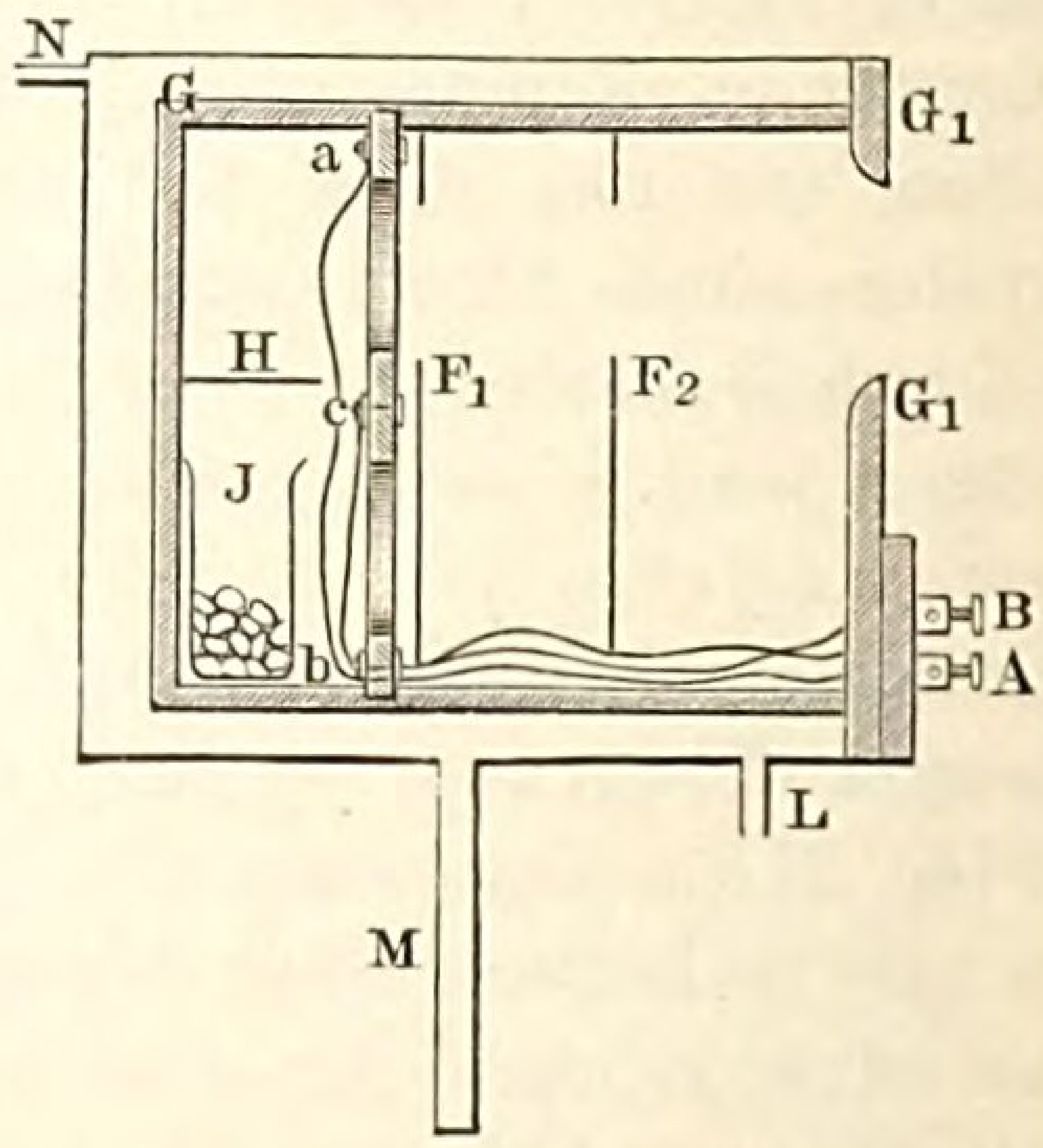


Fig. 317.



nach rechts gewendeten) Vorderseite von einem doppelwandigen Blechkasten umgeben, durch dessen Zwischenraum ein Strom Wasser bei M und N zu- und abfliesst, um die Temperatur constant zu halten. Die Vorderseite ist durch einen Holzdeckel $G\,G_1$ verschlossen, der eine kreisförmige Oeffnung gegenüber dem oberen Gitter besitzt. Zwei Diaphragmen F_1 und F_2 sorgen weiter dafür, dass die eintretenden Strahlen nur das obere Gitter treffen können. Ein Gefäss J mit Chlorcalcium hält den Innenraum trocken. Die Drahtverbindungen führen zu den ausserhalb befindlichen Klemmen, um die Verbindung mit den übrigen Apparattheilen herstellen zu können. Das Galvanometer war für Ablesung mit Spiegel und Scala eingerichtet, wie im dritten Bande, S. 602, näher erklärt wird. Bezüglich der Graduirung des Apparates und der Vorsichtsmaassregeln bei seiner Anwendung verweisen wir auf die Originalbeschreibung. Es sei nur noch mitgetheilt, dass ein Scalentheil einer Wärmezufuhr von 0,00003336 Grammcalorien pro Minute entspricht, welche binnen fünf Secunden gemessen wird. Die hierbei wirksame Wärmemenge beträgt demnach nur ungefähr 0,000003 Grammcalorien.

Lummer und Kurlbaum haben in der oben citirten Abhandlung

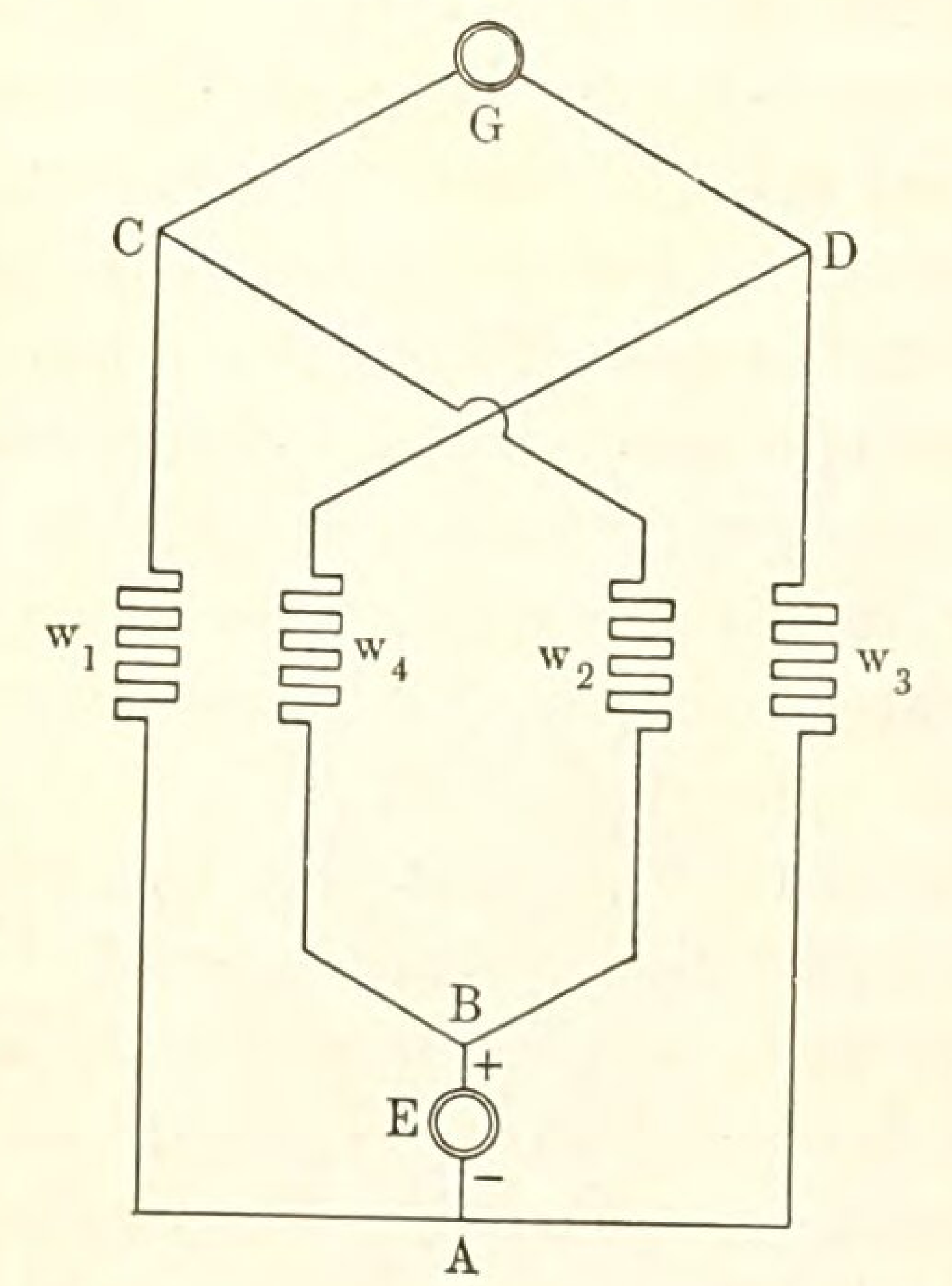
gezeigt, dass die Empfindlichkeit des Bolometers desto grösser wird, je stärker der angewendete Strom, je höher der Temperaturcoëfficient des Leiters, je grösser der bestrahlte Theil des Bolometerzweiges und der Widerstand des Bolometers, der Absorptionscoëfficient der bestrahlten Fläche und die bestrahlte Oberfläche sind, ferner, je kleiner die Wärmeabgabe des Bolometers durch Strahlung und Leitung und je kleiner die Wärmecapacität desselben. Letztere wird aber desto kleiner, je kleiner das Volum, das specifische Gewicht und die specifische Wärme desselben sind. Auch ist es am besten, die vier Widerstände w_1, w_2, w_3 und w_4 einander möglichst gleich zu machen. Die Empfindlichkeit muss offenbar aufs Doppelte gesteigert werden, wenn man nicht einen Zweig w_1 allein, sondern gleichzeitig den schief gegenüberliegenden Zweig w_4 der Bestrahlung aussetzt, während die Zweige w_2 und w_3 auf constanter Temperatur erhalten werden.

Die obigen Bedingungen führen zu der Forderung, das Bolometer aus möglichst dünnen Metallstreifen herzustellen. Zu diesem Zwecke haben Lummer und Kurlbaum Platinblech mit zehnmal so starkem Silberblech zusammengeschweisst, dann dasselbe fein ausgewalzt, hierauf dasselbe auf eine Glasplatte mit Canadabalsam aufgekittet und mittelst einer Theilmaschine gitterförmig ausgeschnitten, so dass die einzelnen 32 mm langen und 1 mm breiten zickzackförmig an einander hängenden Streifen Zwischenräume von $1^1/_2$ mm Breite zwischen sich frei liessen. Das mittelst Chloroform wieder vom Glase abgelöste Gitter wird nun auf einen rechteckigen Rahmen von Schiefer aufgeklebt und mit den Zuleitungen verlöthet. Nun erst wird das Silber mit Salpetersäure aufgelöst, so dass das aus einem Tausendstel Millimeter dickem Platin bestehende Gitter zurückbleibt.

Unter grosser Vorsicht gelingt es, dieses Gitter mit Wasser zu waschen und zu trocknen und fertig zu montiren. Es wird dann noch unter Vermeidung von Erhitzung über einem geeigneten Petroleumbrenner berusst. Vier solche Gitter von möglichst gleichem Widerstande, von ungefähr je 60 Ohm, werden nun in der Weise zu einer Wheatstone'schen Brückencombination zusammengestellt, dass die den Widerständen w_1 und w_4, sowie die den Widerständen w_2 und w_3 entsprechenden Gitter so hinter einander zu stehen kommen, dass die zwischen die Lücken des vorderen Gitters fallenden Strahlen die Streifen des dahinter stehenden Gitters treffen. Die Anordnung ist aus der schematischen Fig. 318 (a. f. S.), das fertig montirte Instrument aus der perspectivischen Abbildung Fig. 319 zu ersehen. Die erstere, in welcher die Buchstaben dieselbe Bedeutung haben, wie in Fig. 315, ist ohne Weiteres verständlich, die letztere zeigt das haltende Stativ h' und den vorderen Schieferrahmen, sowie die Platinstreifen auf beiden Rahmen abgebrochen. Zwischen die Gitterpaare ist eine geschwärzte Metallplatte g eingeschaltet. Das Ganze wird in einen Kasten mit Ausschnitten gestellt, welche letzteren der Bestrahlung Zutritt gestatten.

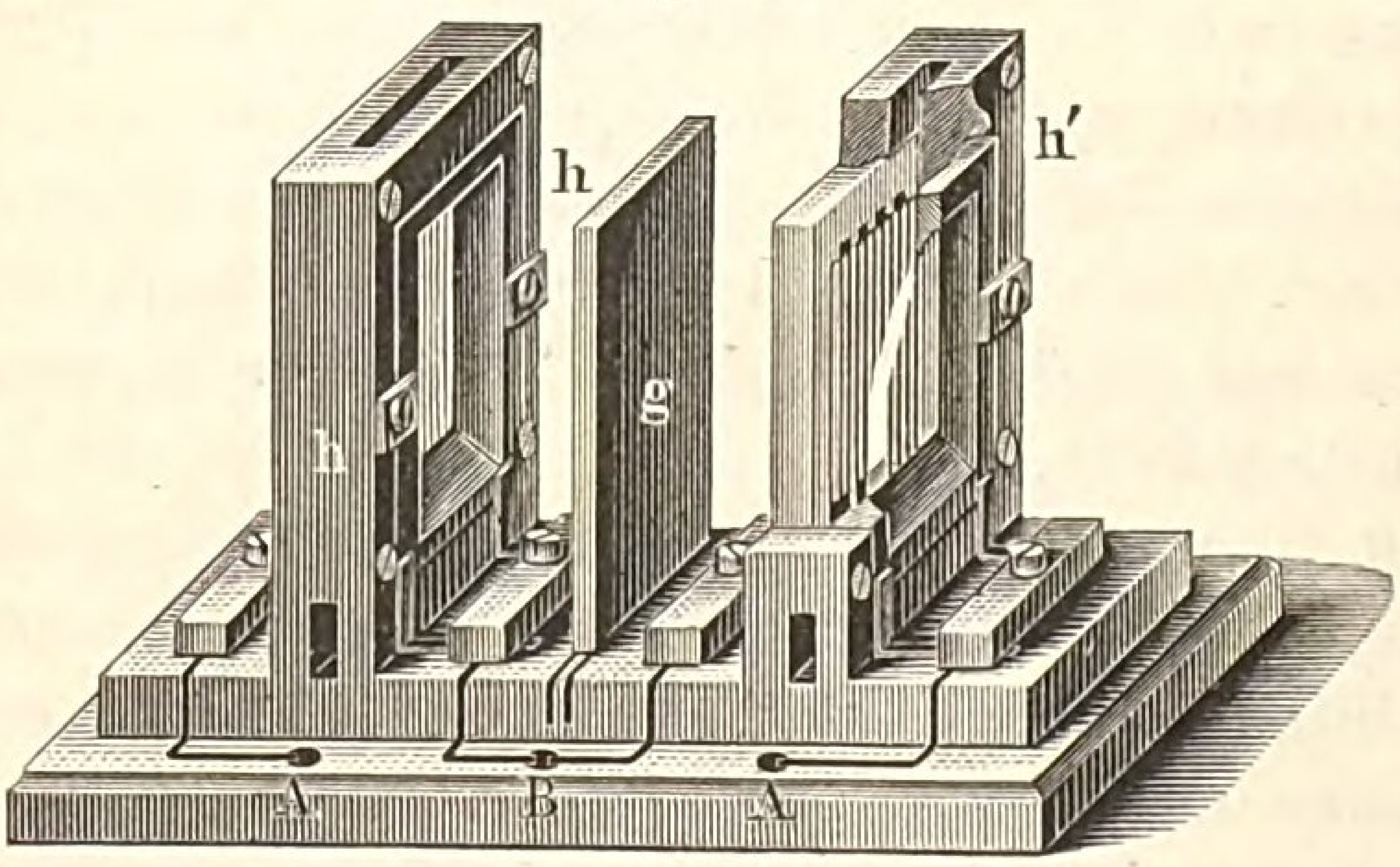
Die Zuleitungen, welche mit den correspondirenden Buchstaben bezeichnet sind, führen durch die Grundplatte zu den übrigen Apparattheilen. Der benutzte Strom hatte eine Intensität von 0,006 Ampère, das Galvanometer eine Empfindlichkeit von $1,5 \,.\, 10^{-9}$ Ampère pro Millimeter Ausschlag an der 1,7 m vom Spiegel abstehenden Scala. Unter diesen Umständen hatte das Instrument eine solche Empfindlichkeit, dass eine kleine dreikerzige Glühlampe in 1 m Abstand einen Ausschlag von 415 Scalentheilen ergab.

Fig. 318.



Die bisher beschriebenen Bolometer sind Flächenbolometer. Zu Beobachtungen im Spectrum benöthigt man noch Linearbolometer, welche auf demselben Princip beruhen, nur dass dabei der bestrahlte Leiter die Form eines einzigen schmalen Streifens hat. Diese Instrumente dienen als Ersatz der linearen Thermosäulen.

Fig. 319.



Das von Boys[1]) construirte Radiomikrometer beruht wiederum auf einem in sich geschlossenen Thermoelemente, das zwischen den Polen eines kräftigen Magnetes aufgehängt ist. Sobald die eine Löthstelle bestrahlt wird, entsteht ein Thermostrom, welcher durch das magnetische Feld abgelenkt wird. Die Drehung wird mit Spiegel und Scala gemessen.

Das Mikroradiometer von H. F. Weber[2]) ist ein Luftthermometer, dessen Ausdehnung eine Verschiebung eines Quecksilberfadens in einer Capillare bewirkt. Hierdurch wird deren Widerstand geändert und diese Aenderung mittelst Wheatstone'scher Brücke zur Beobachtung gebracht.

151 **Wärmestrahlungsvermögen der Körper.** Das Vermögen der Körper, die Wärme auszustrahlen, ist sehr ungleich und hängt

[1]) Wiedem. Ann. **48**, 275, 1893.
[2]) Arch. de Genève **18**, 347, 1887.

wesentlich von dem Zustande der Oberfläche ab; im Allgemeinen strahlen die Oberflächen der weniger dichten Körper unter sonst gleichen Umständen mehr Wärme aus, als die Oberflächen dichter Körper. Die Ungleichheit des Strahlungsvermögens verschiedener Oberflächen hat Leslie folgendermaassen nachgewiesen: Er brachte in den Brennpunkt des einen Hohlspiegels, Fig. 310, die eine Kugel seines Differentialthermometers und stellte in dem Brennpunkte des anderen Hohlspiegels einen hohlen, mit heissem Wasser gefüllten Würfel von Messingblech auf, dessen Seitenlänge 15 bis 18 cm betrug; die eine Seitenfläche dieses Würfels war mit Russ überzogen, die andere polirt; wurde nun die polirte Fläche dem Spiegel zugekehrt, so war die Wirkung auf das Differentialthermometer bei Weitem geringer, als wenn man die berusste Fläche dem Spiegel zukehrte; die mit Russ geschwärzte Fläche strahlt also weit mehr Wärme aus, als die polirte Metallfläche.

Viel genauere Resultate lassen sich mit dem Thermomultiplicator erzielen. Ein Hohlwürfel *H*, Fig. 312, von Messingblech, dessen Seitenlänge 7 bis 8 cm beträgt und welcher mit heissem, durch eine Weingeistlampe auf constanter Temperatur gehaltenem Wasser ungefähr zu $^3/_4$ gefüllt ist, steht auf einer cylindrischen Hülse von Messingblech, welche zur Aufnahme der Weingeistlampe dient und deren obere Fläche bis auf einen ringförmigen Rand durchbrochen ist, so dass die Flamme der Weingeistlampe den Boden des Würfels bespülen kann. Die Thermosäule wird in der Art aufgestellt, wie Fig. 312 zeigt, und zwar so, dass die Mitte des Würfels und die Mitte der Thermosäule in gleicher Höhe liegen. Die Seitenflächen des Würfels waren bei den von Melloni angestellten Versuchen mit verschiedenen Substanzen in dünner Schicht überzogen. Je nachdem die eine oder die andere Seitenfläche der Thermosäule zugekehrt ist, sind die Ablenkungen der Nadel sehr ungleich; aus den beobachteten Ablenkungen ergiebt sich dann ohne Weiteres das Verhältniss, in welchem die Emissionsfähigkeit der verschiedenen Flächen zu einander steht. Auf diese Weise wurde das Ausstrahlungsvermögen folgender Körper bestimmt:

Kienruss . . .	100	Blei (rauh) . . .	45
Papier	98	Quecksilber . . .	20
Siegellack . . .	95	Blei (blank) . . .	19
Crownglas . . .	90	Eisen (polirt) . .	15
Tusche	88	Zinn	12
Eis	85	Gold	12
Glimmer . . .	80	Silber	12
Graphit	75	Kupfer	12

Melloni hat gezeigt und Knoblauch bestätigt, dass das Strahlungsvermögen eines und desselben Metalles von seiner Dichtigkeit abhängt; denn eine gegossene Platte strahlt mehr Wärme aus, als eine

gehämmerte und gewalzte. Wenn man die Oberfläche einer gehämmerten polirten Metallplatte ritzt, so wird ihr Strahlungsvermögen erhöht, weil durch das Ritzen weniger dichte Stellen blossgelegt werden; eine solche Erhöhung des Strahlungsvermögens durch Ritzen tritt bei gegossenen und ohne Druck polirten Metallplatten nicht ein, ja bei solchen wird sogar das Strahlungsvermögen etwas vermindert, weil beim Ritzen immer ein geringer Druck ausgeübt, also die Dichtigkeit an einigen Stellen des Metalles etwas vergrössert wird.

Bei solchen Körpern, deren Dichtigkeit durch Druck nicht geändert werden kann, wie Marmor, Glas etc., hat das Ritzen der Oberfläche gar keinen Einfluss auf das Strahlungsvermögen.

Magnus hat überdies gezeigt, dass durch das Rauhmachen der Platinoberfläche nicht alle ausgehenden Strahlen in gleicher Weise an Intensität gesteigert werden, sondern vorherrschend jene, welche dem rothen und ultrarothen Theile des Spectrums angehören.

Aber auch die Dicke der ausstrahlenden Schicht ist nicht ohne Einfluss, wie schon Leslie beobachtet und insbesondere Melloni bewiesen hat. Eine Russschicht nimmt an Emissionsvermögen zu, bis 25 bis 30 Schichten über einander aufgetragen sind. Ebenso senden dickere Eiweissschichten mehr Strahlen aus als dünnere. Dies beweist, dass bei diesen Körpern die Strahlen nicht bloss von der äussersten Oberfläche, sondern auch aus dem Inneren bis zu einer gewissen Tiefe ausgehen. Beim Golde ist dies aber nicht der Fall.

152 **Verhalten der Körper gegen Wärmestrahlen.** Die Wärmestrahlen, welche einen Körper treffen, können entweder

1) (ganz oder theilweise) in seine Masse eindringen oder
2) an seiner Oberfläche zurückgeworfen werden.

Die in einen Körper eindringenden Strahlen können nun aber entweder von demselben (ganz oder theilweise) absorbirt und in fühlbare Wärme verwandelt werden, oder sie können, ohne eine Erwärmung in demselben zu bewirken, durch denselben hindurchgehen, wie die Lichtstrahlen durch durchsichtige Körper.

Ein Beweis für die Absorption der Wärmestrahlen wird schon durch den auf S. 626 besprochenen Versuch mit den Hohlspiegeln geliefert; die Temperaturerhöhung des in den Brennpunkt des einen Hohlspiegels gebrachten Körpers ist lediglich die Folge davon, dass er die auf ihm concentrirten Strahlen absorbirt. Dass dies Absorptionsvermögen mehr oder weniger allen festen und flüssigen Körpern zukommt, geht schon daraus hervor, dass alle, den Sonnenstrahlen ausgesetzt, eine Temperatur annehmen, welche höher ist als die Temperatur der umgebenden Luft.

Das Absorptionsvermögen ist nicht für alle Körper gleich, was schon daraus hervorgeht, dass sie nicht gleiches Emissionsvermögen

haben; denn eine Oberfläche, welche leicht Wärmestrahlen aussendet, muss umgekehrt auch die Fähigkeit haben, diese Strahlen einzusaugen. Die Ungleichheit des Absorptionsvermögens lässt sich schon durch einen einfachen Versuch zeigen: Man setze nur ein Thermometer, dessen Kugel geschwärzt ist, den Sonnenstrahlen aus, so wird es höher steigen als ein anderes, dessen Kugel nicht geschwärzt ist; die weit geschwärzte Oberfläche der einen Thermometerkugel absorbirt also offenbar mehr Wärmestrahlen, als die glänzende Oberfläche der anderen.

Die von einem Körper absorbirten Wärmestrahlen sind es also, welche ihn erwärmen; wenn demnach ein Körper durch Wärmestrahlung möglich stark erwärmt werden soll, so muss man ihn mit einem Ueberzuge versehen, welcher die Wärmestrahlen stark absorbirt; man überzieht deshalb auch alle Thermoskope, welche dazu dienen sollen, die Wirkungen der Wärmestrahlen recht deutlich zu machen, die Kugeln der Differentialthermometer, die beiden Enden der thermoelektrischen Säule etc. mit Russ, weil dieser unter allen bekannten Körpern das stärkste Absorptionsvermögen hat.

Wir haben oben gesehen, dass blanke metallische Oberflächen nur ein sehr geringes Emissionsvermögen besitzen, und daraus folgt, dass sie die Wärmestrahlen auch nur in einem sehr geringen Maasse zu absorbiren im Stande sind.

Weiter unten, wenn wir die ungleiche Natur der verschiedenen Wärmestrahlen werden kennen gelernt haben, wird von dem Absorptionsvermögen noch ausführlicher die Rede sein.

Was die Zurückwerfung der Wärmestrahlen an der Oberfläche der Körper betrifft, so werden sie wie die Lichtstrahlen entweder regelmässig reflectirt oder unregelmässig zerstreut, diffundirt.

Die regelmässige Reflexion der Wärmestrahlen findet ganz nach denselben Gesetzen statt, wie die der Lichtstrahlen, d. h. der Reflexionswinkel ist dem Einfallswinkel gleich; dies geht schon aus den Versuchen mit den Hohlspiegeln hervor, da ja die Brennpunkte für die Wärmestrahlen mit denen der Lichtstrahlen zusammenfallen.

So wie an der Oberfläche eines nicht ganz vollständig polirten Körpers Lichtstrahlen nach allen Seiten unregelmässig zerstreut werden, so erleiden auch die Wärmestrahlen an der Oberfläche der meisten Körper eine Diffusion. Man kann sich davon durch folgenden Versuch überzeugen. Man lasse durch eine Oeffnung in den Laden eines dunklen Zimmers Sonnenstrahlen auf eine der Oeffnung gegenüberliegende Wand fallen, so wird der erleuchtete Fleck derselben, welcher von allen Seiten her sichtbar ist, weil er das Sonnenlicht nach allen Seiten hin zerstreut, auch die Wärmestrahlen unregelmässig zerstreuen, also nach allen Seiten hin Wärmestrahlen aussenden, als ob er selbst

eine Wärmequelle wäre. Diese Diffusion der Wärmestrahlen wird sichtbar, wenn man dem hellen Flecke die thermoelektrische Säule zukehrt; man erhält einen Ausschlag der Nadel, welchen Winkel die Axe der gegen den diffundirenden Fleck gerichteten Thermosäule auch mit der Ebene der diffundirenden Wand machen mag; die Wirkung kann also nicht von einer regelmässigen Reflexion herrühren; dass sie aber auch nicht die Folge einer Erwärmung der von den Sonnenstrahlen beschienenen Stelle der Wand ist, geht daraus hervor, dass die Nadel auf der Stelle wieder auf den Nullpunkt der Theilung zurückgeht, sobald man die Oeffnung im Laden nach kurzer Oeffnung wieder verschliesst.

Auch von der Diffusion der Wärmestrahlen wird weiter unten noch ausführlicher die Rede sein.

153 **Fähigkeit der Körper, Wärmestrahlen durchzulassen (Diathermanität).** Da alle Lichtstrahlen auch Wärmestrahlen sind, insofern sie dort, wo sie absorbirt werden, Wärme erzeugen, so müssen selbstverständlich alle durchsichtigen Körper für die sichtbare Wärmestrahlung als durchlässig bezeichnet werden. Dass man mittelst einer Linse aus Glas, Steinsalz oder Eis, mit der man die Sonnenstrahlen in einem Brennpunkte sammelt, brennbare Körper entzünden kann, ist hierfür eine experimentelle Bestätigung. Daraus folgt aber noch nicht, dass ein durchsichtiger Körper auch für die jenseits des rothen Theiles des Spectrums vorhandenen Strahlen grösserer Wellenlänge, das sind die „dunklen Wärmestrahlen“, durchlässig sein müsse. Sind ja auch innerhalb des sichtbaren Spectrums die verschiedenen Körper nicht gleich durchlässig, wie denn z. B. ein rothes Glas fast nur rothes Licht, ein blaues Glas vorherrschend blaues Licht hindurchtreten lässt.

Man pflegt Körper, welche die dunklen Wärmestrahlen hindurchlassen, nach Melloni „diatherman“, die, welche sie absorbiren, „atherman“ zu nennen. Ausserdem giebt es viele Körper, die nur theilweise diatherman sind. Es giebt aber auch Körper, welche nur dunkle Wärmestrahlen, nicht aber auch sichtbare hindurchlassen, welche also zugleich undurchsichtig und diatherman sind.

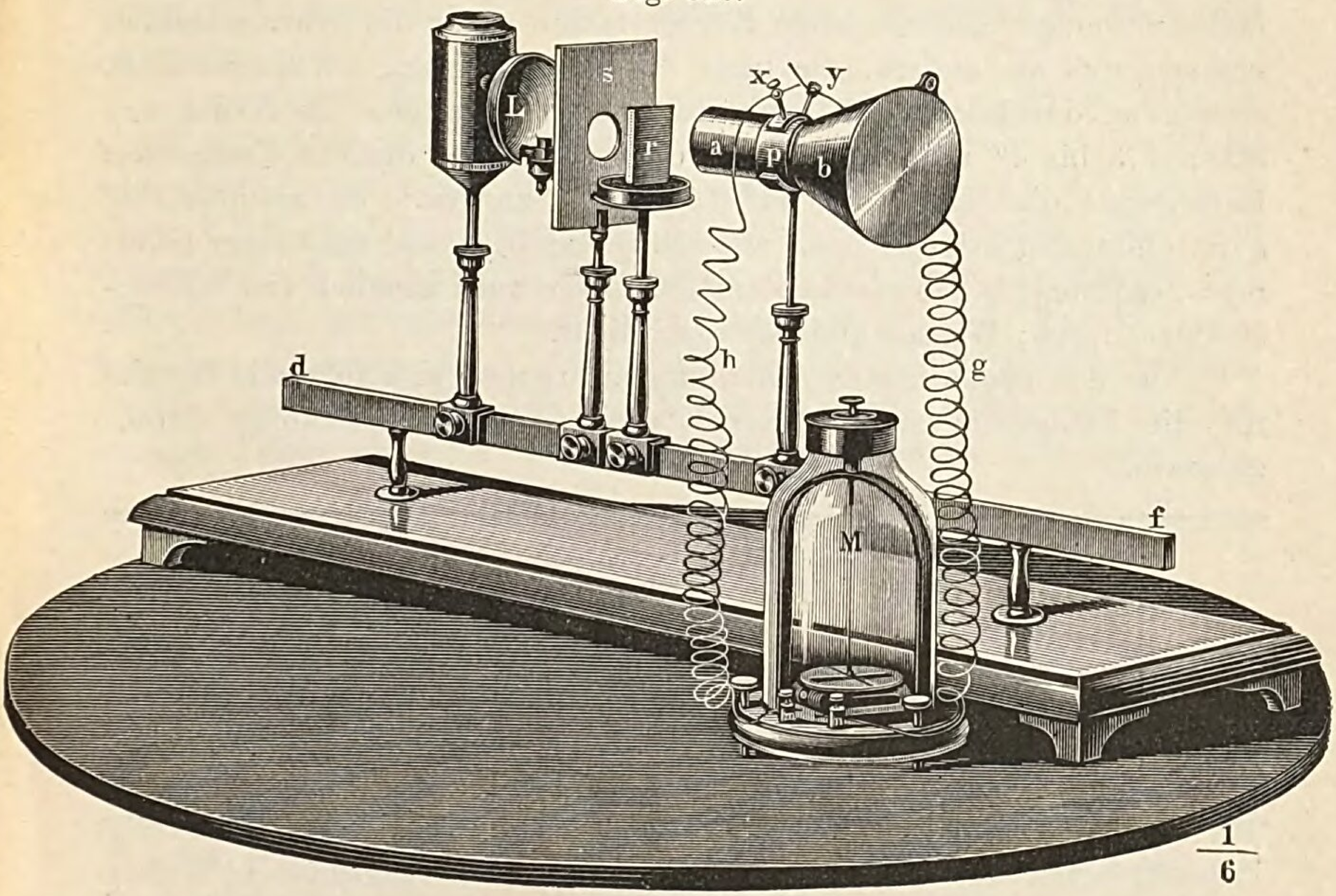
Steinsalz ist ein Beispiel eines durchsichtigen und diathermanen Körpers, Eis und Alaun sind durchsichtig, aber wenig diatherman.

Eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff ist undurchsichtig, aber sehr diatherman.

Die Versuche über den Durchgang der Wärmestrahlen wurden mit dem schon oben beschriebenen Apparate, Fig. 320, angestellt, welcher in der Figur gerade so abgebildet ist, wie er zu diesen Versuchen zusammengestellt werden muss; als Wärmequellen dienten entweder die Locatelli'sche Lampe *L*, oder eine Spirale von Platindraht, welche durch eine Alkoholflamme rothglühend erhalten wurde, oder ein geschwärztes, in Fig. 321 von der Rückseite gezeichnetes Kupferblech,

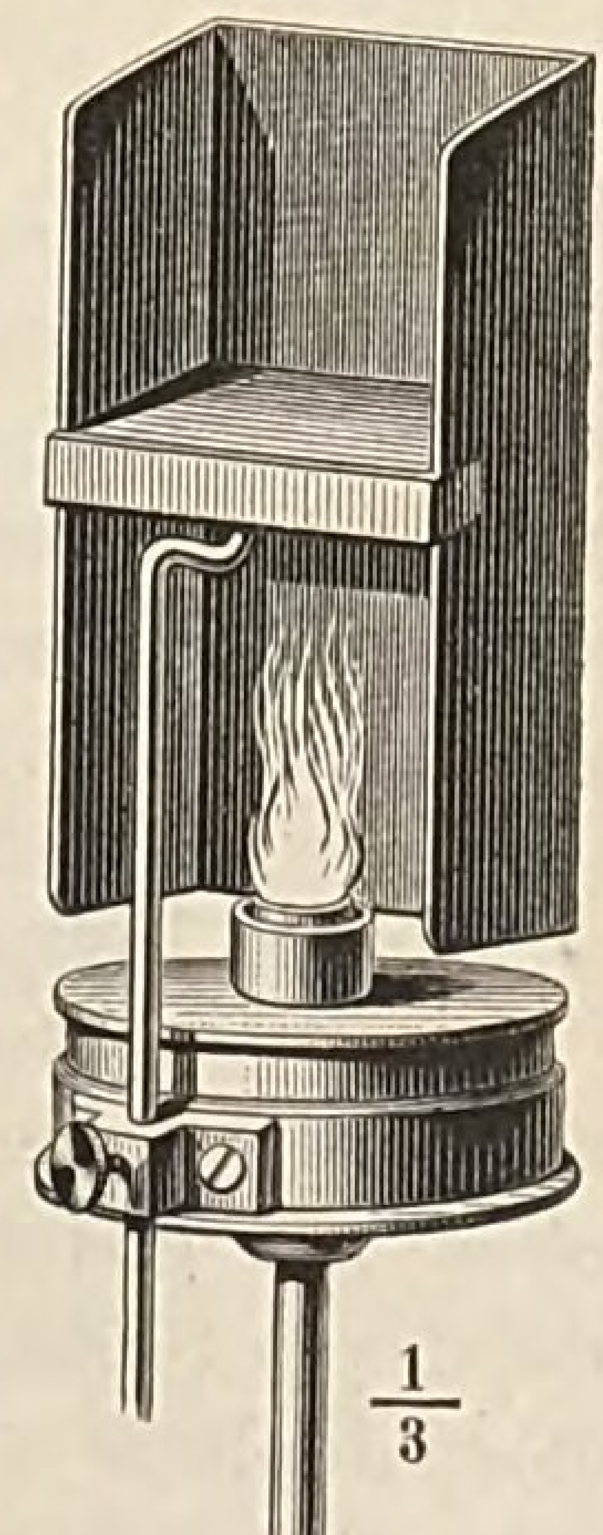
dessen Temperatur durch eine Weingeistlampe auf ungefähr 400° erhöht wird, oder endlich der schon besprochene, mit heissem Wasser gefüllte

Fig. 320.



Hohlwürfel *H*, Fig. 312. Diese constanten Wärmequellen wurden der Reihe nach auf die Schiene *df*, Fig. 320, gesetzt. Zwischen der Wärmequelle und der Thermosäule wurde dann zunächst ein Schirm *s* mit einer Oeffnung angebracht, welche nur ein begrenztes Strahlenbündel auf die Thermosäule fallen lässt, und hinter dieser Oeffnung dann eine Platte *r* von der zu untersuchenden Substanz aufgestellt.

Fig. 321.



Die Versuche werden in folgender Weise angestellt: Die Wärmequelle wurde in eine solche Entfernung gebracht, dass sie ohne Zwischenplatte eine Ablenkung der Nadel bis auf 30° hervorbrachte; wurden nun die Wärmestrahlen durch eine bei *r* aufgestellte Platte des zu untersuchenden Körpers aufgefangen, so ging die Nadel bald mehr, bald weniger zurück, und so ergab sich, dass gleich dicke und gleich durchsichtige Platten verschiedener Körper nicht gleiche Mengen strahlender Wärme durchlassen. Bewirkt z. B. die freie Strahlung der Wärmequelle eine Ablenkung von 30°, so wird die Nadel nur auf 28° zurückgehen, wenn man eine 3 bis 4 mm dicke Stein-

salzplatte bei r aufstellt, während eine gleich dicke Quarzplatte die Nadel auf 15 bis 16° zurückgehen macht; das Steinsalz lässt also die Wärmestrahlen bei Weitem besser durch als der Bergkrystall. Manche weniger durchsichtige Körper lassen sogar die Wärmestrahlen besser durch als andere, die ganz durchsichtig sind. Während z. B. eine ganz durchsichtige Alaunplatte die Ablenkungen der Nadel von 30° auf 3 bis 4° reducirt, bringt eine noch weit dickere Platte von Rauchtopas die Nadel nur auf 14 bis 15° zurück. Ja manche fast ganz undurchsichtige Körper, wie schwarzes Glas und schwarzer Glimmer, Jodlösung in Schwefelkohlenstoff, lassen noch ziemlich viel Wärmestrahlen durch; Wasser und Eis aber nicht.

Aus den beobachteten Ablenkungen ergeben sich folgende Werthe für die Fähigkeit verschiedener Körper, die Wärmestrahlen durchzulassen.

Name der Körper	Locatelli'sche Lampe	Glühende Platinspirale	Geschwärztes bis zu 400° erwärmtes Messingblech	Geschwärztes bis zu 100° erwärmtes Messingblech
Freie Strahlung der Wärmequelle .	100	100	100	100
Steinsalz	92	92	92	92
Flussspath, klar, farblos	78	69	42	33
Kalkspath	39	28	6	0
Spiegelglas	39	24	6	0
Bergkrystall	38	28	6	0
Gyps, krystallisirt	14	5	0	0
Citronensäure	11	2	0	0
Alaun	9	2	0	0
Schwarzes Glas, 1 mm dick . . .	26	25	12	0
Schwarzer Glimmer, 0,9 mm dick .	20	20	9	0
Eis	6	0	0	0

Wo die Dicke der Platte nicht bemerkt ist, betrug sie 2,6 mm.

Die Betrachtung dieser Tabelle führt uns zu sehr wichtigen Folgerungen; wir sehen, dass das Steinsalz die Strahlen aller Wärmequellen mit gleicher Leichtigkeit durchlässt, was bei allen anderen angeführten Substanzen nicht der Fall ist. Wir sehen z. B., dass eine Flussspathplatte 78 Proc. der Strahlen durchlässt, welche von der Locatelli'schen Lampe kommen, aber nur 33 Proc. der Wärmestrahlen, welche von einer berussten, bis zu 100° erwärmten Metallfläche ausgestrahlt werden. Das schwarze Glas lässt die Wärmestrahlen der

Locatelli'schen Lampe und der glühenden Platinspirale fast gleich gut durch, von der ersten Quelle nämlich 26, von der zweiten 25 Proc.; es lässt gar keine der Wärmestrahlen durch, welche von der vierten, und nur 12 Proc. der Strahlen, welche von der dritten Wärmequelle kommen.

Aus diesen Versuchen geht nun klar hervor, dass die Wärmestrahlen, welche von den verschiedenen Wärmequellen kommen, nicht gleicher Natur sind; denn sonst müsste jeder Körper die Strahlen aller Wärmequellen in gleichem Verhältnisse durchlassen. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob die Fähigkeit der Körper, die Wärmestrahlen durchzulassen, von der Temperatur der Wärmequellen abhängig sei. Nach Knoblauch's Versuchen[1]) ist dies jedoch nicht der Fall. Von den Wärmestrahlen, welche von der berussten Fläche eines Leslie'schen Würfels ausgingen, liess stets

eine Glasplatte	0,3
eine Gypsplatte	0,25
eine Alaunplatte	0,1

durch, obgleich die Temperatur des Würfels zwischen 20⁰ und 100⁰ variirte. Dagegen fand Knoblauch, dass die durchgelassene Wärmemenge sofort zunahm, wenn die Wärmequelle leuchtend wurde. So liessen z. B. die oben erwähnten Substanzen die Strahlen einer Argand'schen Oellampe verhältnissmässig besser durch, als die einer Wasserstoffflamme, obgleich letztere eine weit höhere Temperatur hatte. Wir werden weiter unten sehen, worin die Unterschiede der von verschiedenen Quellen ausgehenden Wärmestrahlen bestehen.

Wenn man mit 100 die Intensität der Strahlen bezeichnet, welche auf eine Steinsalzplatte fallen, so ist die Intensität der durchgelassenen Strahlen nach unserer Tabelle 92, oder genauer 92,3, der Rest der auffallenden Strahlen, welcher nicht durch die Platte hindurchgeht, ist 7,8 oder ungefähr $^1/_{13}$ der einfallenden Strahlen, dieser Rest kann nun entweder absorbirt, oder an den beiden Oberflächen der Steinsalzplatte rechtwinklig reflectirt worden sein; in der That findet nur das letztere, d. h. im Steinsalz findet gar keine merkliche Absorption der Wärmestrahlen statt. Zu diesem Schlusse ist man schon dadurch berechtigt, dass die Dicke einer Steinsalzplatte gar keinen Einfluss auf die Quantität der durchgelassenen Wärmestrahlen ausübt; eine Steinsalzplatte von 1 mm Dicke lässt die Wärmestrahlen nicht besser durch, als eine andere, welche mehrere Centimeter dick ist.

Dieser Schluss wird durch folgende Versuche zur Gewissheit.

Bringt man einmal eine 8 mm dicke Glasplatte, dann aber sechs Glasplatten von derselben Glassorte in den Apparat, welche zusammen 8 mm dick sind, so verhält sich die Menge der Wärmestrahlen, welche

[1]) Pogg. Ann., Bd. LXX.

die eine Platte durchlässt, zu der, welche durch die sechs Platten geht, wie 23 zu 15. In beiden Fällen ist der Verlust durch Absorption ganz derselbe; wenn also das System von sechs Platten weniger Wärmestrahlen durchlässt, so kann dies nur eine Folge der mehrfachen Reflexionen sein. Weil die Absorption in der einen dicken Platte dieselbe Wirkung ausübt, wie in sechs dünnen, so kann man sie ganz unberücksichtigt lassen, man kann annehmen, sie sei gleich Null, oder auch, es wären nur Strahlen von einer solchen Wärmefärbung eingefallen, dass sie gar nicht vom Glase absorbirt werden; bezeichnen wir unter dieser Voraussetzung mit 1 die Intensität der einfallenden Strahlen, mit r den durch die Reflexion an den beiden Oberflächen hervorgebrachten Verlust, so ist die Intensität der Wärmestrahlen, welche durch eine Platte durchgehen, $1 - r$; die Intensität der Wärmestrahlen, welche die sechs Platten durchlaufen haben, wird demnach $(1 - r)^6$ sein. Die Wärmemenge, welche durch eine Platte hindurchgeht, verhält sich demnach zu der, welche die sechs Platten durchlassen, wie $1 - r$ zu $(1 - r)^6$ oder wie 1 zu $(1 - r)^5$. Nach dem Versuche verhalten sich aber diese Wärmemengen wie 23 zu 15, wir haben also

$$23 : 15 = 1 : (1 - r)^5,$$

und daraus folgt $(1 - r)^5 = 0{,}65217 \ldots$, also $1 - r = 0{,}018$ und $r = 1 - 0{,}918 = 0{,}082$. Aus diesem Versuche ergiebt sich also für den Verlust durch Spiegelung an den beiden Flächen einer Glasplatte 8,2 Proc., also sehr nahe gleich dem entsprechenden Werthe für Steinsalz. Man kann daraus folgende Schlüsse ziehen: 1) das Steinsalz lässt die Wärmestrahlen ohne merkliche Absorption durch; 2) die rechtwinklige Reflexion an der ersten und zweiten Oberfläche einer Platte von Steinsalz, Glas oder Quarz beträgt nur $^1/_{13}$ der einfallenden Wärmestrahlen.

Die **Metalle** gelten im Allgemeinen als **atherman**. **Knoblauch** hat aber gezeigt, dass ganz dünne Schichten von **Gold**, **Silber** und **Platin**, welche bekanntlich Lichtstrahlen von bestimmter Farbe durchlassen, auch Wärmestrahlen den Durchgang gestatten, dass also auch wenigstens diese Metalle, wenn auch nur im geringen Grade diatherman sind [1]).

154 **Einfluss der Dicke auf die Absorption der Wärmestrahlen.** Da die Wärmestrahlen von den Lichtstrahlen nicht wesentlich verschieden sind, so muss für sie in Bezug auf den Einfluss der Dicke der absorbirenden Schicht dasselbe gelten, was wir in der Optik (Bd. II [1], S. 352) für das Licht gesagt haben. Demnach ist die Menge der absorbirten Strahlen nicht etwa der Dicke proportional; steigen die Dicken in arithmetischer Reihe, so nehmen die Intensitäten der

1) Pogg. Ann. Bd. CI.

durchgelassenen Strahlen in geometrischem Verhältnisse ab. Die Absorption ist daher bei zunehmender Dicke anfangs rasch zunehmend, später nur noch langsam steigend.

Die Tabelle (a. f. S.) enthält die Resultate, welche in dieser Hinsicht für Glas, durchsichtigen Bergkrystall, Rauchtopas, Rüböl und destillirtes Wasser beobachtet wurden.

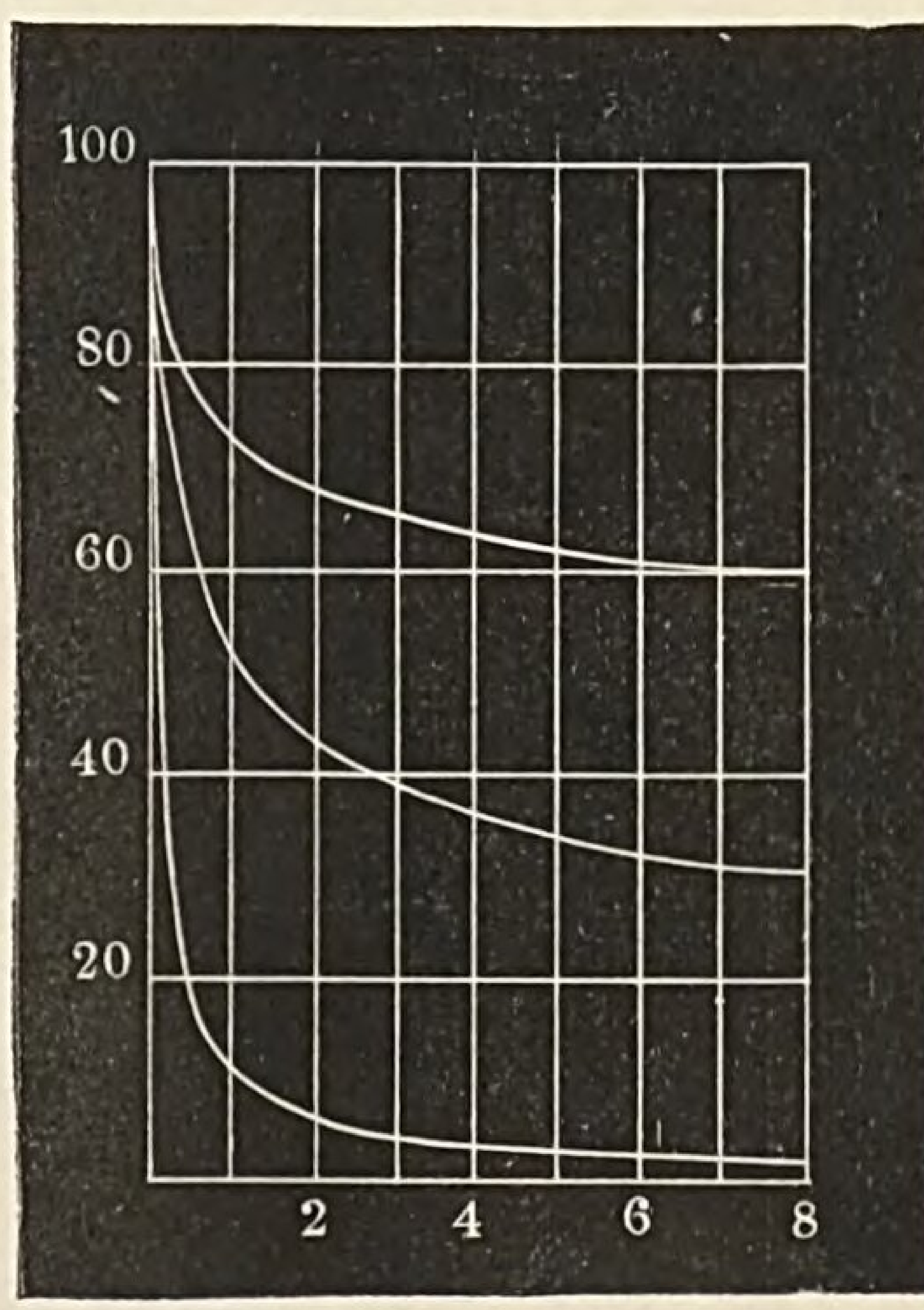
Nicht alle Zahlen dieser Tabelle sind das unmittelbare Resultat des Versuches, weil es nicht immer möglich war, Platten zu erhalten, welche genau $^1/_2$, $^2/_2$, $^3/_2$ etc. mm dick waren; die Zahlen, welche diesen Dicken entsprechen, wurden durch Interpolation aus den benachbarten beobachteten Werthen abgeleitet.

Das Rüböl wurde, um es dem Versuche zu unterwerfen, in einen Behälter gegossen, welcher auf beiden Seiten mit Steinsalzplatten begrenzt war. Wenn die Dicke der Oelschicht mehr als 3 mm betrug, so war es gleichgültig, ob sie zwischen Glasplatten oder zwischen Steinsalzplatten eingeschlossen war.

Nachdem ermittelt worden war, dass reines Wasser ebenso wirkt, wie Salzwasser, war es leicht zu erkennen, dass eine Wasserschicht denselben Effect hervorbringt, mag sie nun zwischen Glasplatten oder zwischen Steinsalzplatten eingeschlossen sein.

Man sieht, dass für die fünf Körper die Absorption bei einer Dicke von $^1/_2$ mm schon sehr beträchtlich und dass sie am bedeutendsten ist für die Strahlen dunkler, am unbedeutendsten aber für die Strahlen der zugleich am hellsten leuchtenden Wärmequellen.

Fig. 322.



Das Absorptionsgesetz lässt sich am besten durch eine graphische Darstellung der in unserer Tabelle zusammengestellten Resultate übersehen. In Fig. 322 sind die Abscissen der Dicke der Platten, die Ordinaten der Intensität der Wärmestrahlen proportional, welche eine Glasplatte der entsprechenden Dicke durchlässt. Die oberste Curve entspricht dem Falle, dass die einfallenden Strahlen von der Locatelli'schen Lampe kommen, die zweite gilt für das glühende Platin, die dritte für das auf 400° erwärmte Kupferblech.

Wir sehen aus dieser Zusammenstellung auch, dass die Wärmestrahlen der verschiedenen Wärmequellen aus sehr verschiedenen absorbirbaren Elementen bestehen; um die Strahlen der einen Quelle fast vollständig zu absorbiren, ist nur eine sehr geringe Dicke nöthig,

Dicke in Millimetern	Glas von St. Gobin			Durchsichtiger Bergkrystall			Rauchtopas			Rüböl		Destillirtes Wasser	
	Locatelli'sche Lampe	Glühendes Platin	Kupfer von 400°	Locatelli'sche Lampe	Glühendes Platin	Kupfer von 400°	Locatelli'sche Lampe	Glühendes Platin	Kupfer von 400°	Locatelli'sche Lampe	Glühendes Platin	Locatelli'sche Lampe	Glühendes Platin
0,5	77,5	62,1	14,4	78,6	69,5	14,8	81,7	70,0	15,4	64,0	32,0	25,1	8,7
1,0	73,3	51,5	9,9	76,8	65,1	11,3	78,6	65,0	12,3	48,3	22,8	19,3	5,7
1,5	70,4	46,1	6,7	74,8	62,5	9,7	"	"	"	41,0	18,7	16,0	4,2
2,0	68,2	42,8	5,0	73,3	60,6	8,7	75,1	60,3	9,1	36,1	16,3	13,9	3,2
3	65,3	38,3	2,9	71,8	57,6	7,3	73,1	57,4	7,8	30,6	13,6	11,4	2,0
4	63,4	35,8	2,0	70,8	55,3	6,6	71,4	54,8	7,0	27,8	12,0	10,0	1,5
5	62,0	34,0	1,5	70,2	53,3	6,0	"	"	"	25,7	10,8	9,1	1,1
6	60,9	32,3	1,4	69,8	51,4	5,3	"	"	"	23,9	9,8	8,6	1,0
7	60,0	30,9	1,2	69,5	49,8	5,0	"	"	"	22,6	8,9	8,2	0,8
8	59,2	29,7	1,1	69,3	48,4	4,6	"	"	"	21,8	8,1	8,0	0,6
9	"	"	"	"	"	"	"	"	"	21,2	7,5	7,8	0,5
10	"	"	"	"	"	"	"	"	"	21,0	7,1	7,7	0,4
11	"	"	"	"	"	"	"	"	"	20,9	6,7	7,7	0,3
50	"	"	"	"	"	"	"	"	"	12,5	2,1	2,4	0,0
86	"	"	"	"	"	"	59,0	35,0	0,7	"	"	"	"
100	"	"	"	"	"	"	"	"	"	8,1	1,2	1,3	0,0
150	"	"	"	"	"	"	"	"	"	6,1	"	0,7	0,0
200	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5,3	"	"	"

während andere Strahlen selbst bei einer sehr bedeutenden Dicke der Absorption widerstehen.

Einfluss der Farbe auf die Absorption der Wärmestrahlen. 155 Mit der Schlussbemerkung des letzten Paragraphen hängt die Frage zusammen, ob die Farbe des absorbirenden Körpers von Einfluss sei auf die Absorption. Da die Farbe eines durchsichtigen Körpers, z. B. eines rothen Glases oder einer rothen Flüssigkeit von den Lichtstrahlen abhängt, die hindurchgelassen werden, so ist klar, dass auch die Wärmewirkung der durchgehenden sichtbaren Strahlen hiervon abhängen muss. Ob ausserdem noch mehr oder weniger dunkle Wärmestrahlen hindurchgehen werden, lässt sich aus der sichtbaren Farbe nicht voraussagen. Im Allgemeinen ist es aber zu erwarten, dass jene Körper, welche die weniger brechbaren Lichtstrahlen durchlassen, auch die benachbarten ultrarothen Strahlen durchlassen werden, und dass daher die roth gefärbten durchsichtigen Körper mehr diatherman seien, als die gelben und diese mehr als die blauen und violetten. Dies ist denn auch durch Versuche von Franz erwiesen worden, wie nachfolgende Tabelle zeigt.

Farbe der Flüssigkeit	Zusammensetzung der Flüssigkeit	Intensität der Strahlung
Farblos	Wasser	100
„	Kochsalzlösung	111
Blau	Kupfervitriollösung, concentrirt	0
„	Kupfervitriollösung auf $^1/_8$ verdünnt	4,2
„	Kupfervitriollösung sehr verdünnt (10 Tropfen der concentrirten Lösung auf 300 ccm Wasser)	7,7
„	Indigolösung, 10 Proc.	53,9
Grün	Schwefelkupferlösung in Eiweiss	0
„	Eisenvitriollösung, concentrirt	4,55
„	Chlorkupferlösung (10 Tropfen in 300 ccm Wasser)	51
Gelb	Neutrales chromsaures Kali, concentrirte Lösung	88
„	Saures chromsaures Kali, concentrirte Lösung	96,2
Roth	300 ccm Wasser mit je 3 Tropfen Rhodankalium u. Eisenchloridlösung.	91,3

Man ersieht daraus, dass, wie zu erwarten war, die tiefblauen und grünen Flüssigkeiten weniger Wärmestrahlen durchlassen, als die gelben und rothen. Auffällig ist die stark athermane Wirkung der

Eisenoxydulsalze, welche, wie Zsigmondy gezeigt hat, schon bei so stark verdünnten Lösungen, dass dieselben farblos erscheinen, sich äussert, welche also auf Absorption der dunklen Wärmestrahlen beruhen muss.

Franz hat dann noch die Diathermansie der gefärbten Flüssigkeiten für die einzelnen Spectralgebiete untersucht. Indem er den sichtbaren Theil des Sonnenspectrums in sechs den Hauptfarben entsprechende Zonen und den ultrarothen Theil derselben in fünf gleich breite Zonen theilte, erhielt er für die relativen Mengen hindurchgelassener Wärmestrahlen, wobei die des rothen Lichtes für Wasser = 100 gesetzt wurden, folgende Werthe:

Zone	Wasser	Concentrirte Kupfervitriollösung	Auf $^1/_{10}$ verdünnte Kupfervitriollösung	Indigolösung auf $^1/_{100}$ verdünnt	Concentrirte Eisenvitriollösung	Saures chromsaures Kali	300 ccm Wasser mit je drei Tropfen Rhodankalium u. Eisenvitriollösung
3. dunkle	8,3	—	—	3,0	—	2,0	0
2. dunkle	16,6	0	0	8,5	—	21,8	9,0
1. dunkle	59,3	0	1,0	35,4	2,9	71,0	50,0
rothe	100	0	2,6	60,0	17,2	100	86,7
gelbe	75,3	0	24,0	7,7	22,0	63,7	36,1
grüne	47,6	0	38,7	3,1	11,8	8,0	1,1
blaue	27,4	0	26,9	0	2,0	0	0
indigo	17,6	0	12,2	0	—	0	0
violette	7,5	0	5,5	0	—	0	0

Man ersieht daraus, dass, wie aus dem oben Gesagten leicht erklärlich ist, das Maximum der Wirkung nicht immer auf die rothe Zone trifft, wie bei Wasser, indem bei den blauen und grünen Flüssigkeiten dasselbe in der Richtung der brechbareren Spectralgebiete verschoben wird.

156 **Einfluss der Temperatur der Wärmequelle und jener des absorbirenden Körpers auf die Absorption.** Im §. 152 wurde erwähnt, dass nach Knoblauch's Versuchen die von der berussten Fläche eines Leslie'schen Würfels ausgehenden Strahlen von Glas, Gyps und Alaun verschieden stark, aber bei allen Temperaturen zwischen 20° und 100° in gleichem Maasse absorbirt werden. Dagegen haben Schneebeli und Andere gefunden, dass die Diathermansie mit steigender Temperatur der Wärmequelle für Glas und Glimmer wachse. Wahrscheinlich geschieht dies nur deshalb, weil bei steigender Temperatur zu den vorher vorhandenen Strahlen solche von kleinerer Wellenlänge hinzutreten. Von der Glühtemperatur an reichen diese Strahlen-

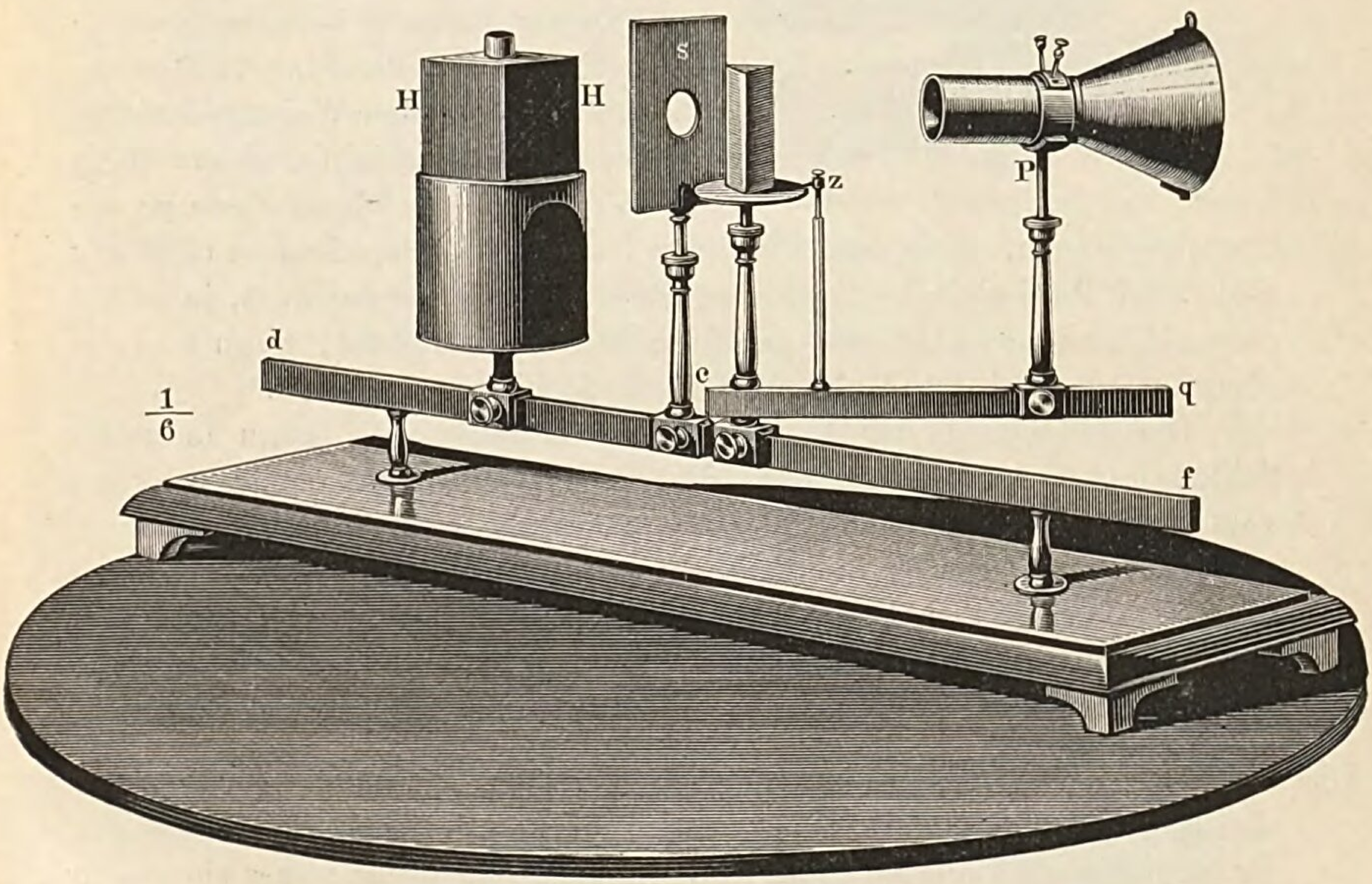
gattungen in das Gebiet des sichtbaren Spectrums hinein. Sind nun die Substanzen für letztere besonders durchlässig, also durchsichtig, so wächst von der Glühtemperatur an aufwärts die durchgehende Strahlenmenge rasch an.

Die Temperatur des diathermanen Körpers selbst hat nach Wilhelmy einen geringen Einfluss auf die Absorption. Eine Glasplatte liess hindurch

bei	8^0	63,5	Proc.	der	auffallenden	Strahlen	einer	Argandlampe
„	100^0	67,2	„	„	„	„	„	„
„	200^0	72,2	„	„	„	„	„	„

Brechung der Wärmestrahlen. Fig. 323 stellt den Melloni'schen Apparat dar, wie er eingerichtet ist, um die Brechung 157

Fig. 323.



der Wärmestrahlen nachzuweisen, nur muss man statt des Wasserwürfels *H* die Locatelli'sche Lampe anwenden. Das durch die Oeffnung des Schirmes *s* hindurchgegangene Strahlenbündel wird durch ein Steinsalzprisma aufgefangen, welches so gestellt wird, dass die von der Locatelli'schen Lampe auf dasselbe fallenden Lichtstrahlen das Minimum der Ablenkung im Prisma erleiden.

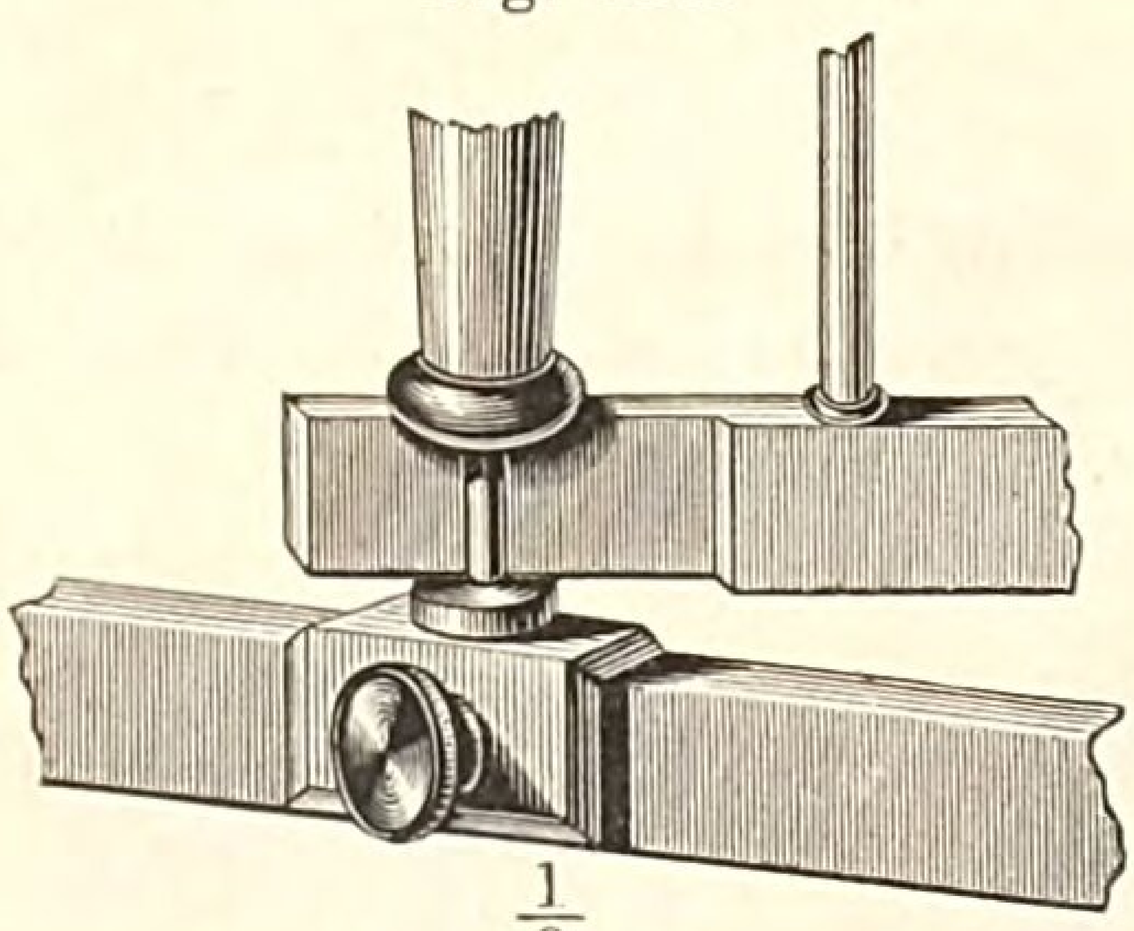
Um den Fuss des Trägers, auf welchem das Prisma steht, ist die Schiene *cq* drehbar, welche die Thermosäule *P* trägt, und diese Schiene wird so gestellt, dass die Thermosäule in die Richtung der aus dem Prisma austretenden Strahlen kommt. Der Umfang der Scheibe, auf welcher das Prisma steht, ist mit einer Theilung versehen, auf

welcher man mittelst des Zeigers *z*, der sich mit der Schiene *cq* bewegt, den Winkel ablesen kann, welchen die Schiene *cq*, also auch die aus dem Prisma austretenden Strahlen mit der Hauptaxe *df* oder mit der Richtung der einfallenden Strahlen machen.

Aus Fig. 324 sieht man, wie die Drehung der Schiene *cq* möglich gemacht ist.

Sobald nun die Thermosäule in die eben bezeichnete Stellung gebracht ist, wird die Nadel des mit ihr verbundenen Multiplicators abgelenkt; sie kehrt aber sogleich wieder in ihre Gleichgewichtslage zurück, wenn man die von der Lampe auf das Prisma fallenden Strahlen durch einen zwischengehaltenen Schirm auffängt.

Fig. 324.



$\frac{1}{3}$

Dieser Versuch beweist nun unzweifelhaft, dass die dunkeln Wärmestrahlen in gleicher Weise gebrochen werden, wie die Lichtstrahlen. Denn der eben beschriebene Versuch gelingt auch noch, wenn man statt der Locatelli'schen Lampe oder der glühenden Platinspirale das bis auf 400° erhitzte Kupferblech, ja selbst den mit kochendem Wasser gefüllten Würfel anwendet, wenn nur die Thermosäule und der Multiplicator empfindlich genug sind.

Die Ablenkung der Nadel hört gleichfalls auf, wenn man die Schiene *cq* so weit dreht, dass die Thermosäule nicht mehr von den vom Prisma herkommenden Strahlen getroffen wird.

Die eben besprochenen Versuche sind nun zwar ganz geeignet, um die Brechbarkeit der Wärmestrahlen überhaupt nachzuweisen, behufs einer eingehenderen Untersuchung dürfte jedoch wohl die Sonne die geeignetste Wärmequelle sein.

158 **Das Wärmespectrum.** Schon frühere Versuche über die Vertheilung der Wärme im Sonnenspectrum hatten dargethan, dass die Erwärmung am violetten Ende sehr unbedeutend ist und dass sie gegen das rothe Ende des Spectrums hin wächst; Seebeck aber wies nach[1]), dass in dem Spectrum eines Flintglasprismas das Maximum der Erwärmung noch über das rothe Ende des Spectrums hinausfalle.

So haben wir denn gesehen, dass das sichtbare Spectrum noch auf beiden Seiten von Strahlen begleitet ist, welche, wenn auch nicht auf das Auge, doch auf andere Agentien zu wirken im Stande sind. Die Strahlen, welche rascheren Vibrationen entsprechen als die violetten, bringen noch chemische, solche Strahlen, welchen langsamere Vibrationen zukommen als den rothen, bringen noch calorische Wirkungen hervor.

1) Schweiger's Journ. 1824, Bd. XL.

Diese Erfahrungen weisen aber darauf hin, dass das ungleiche Verhalten der von verschiedenen Quellen stammenden Wärmestrahlen einer ungleichen Brechbarkeit zuzuschreiben sei, dass es unter den dunkeln Wärmestrahlen Unterschiede giebt, welche der Verschiedenheit der Farbe ganz analog sind.

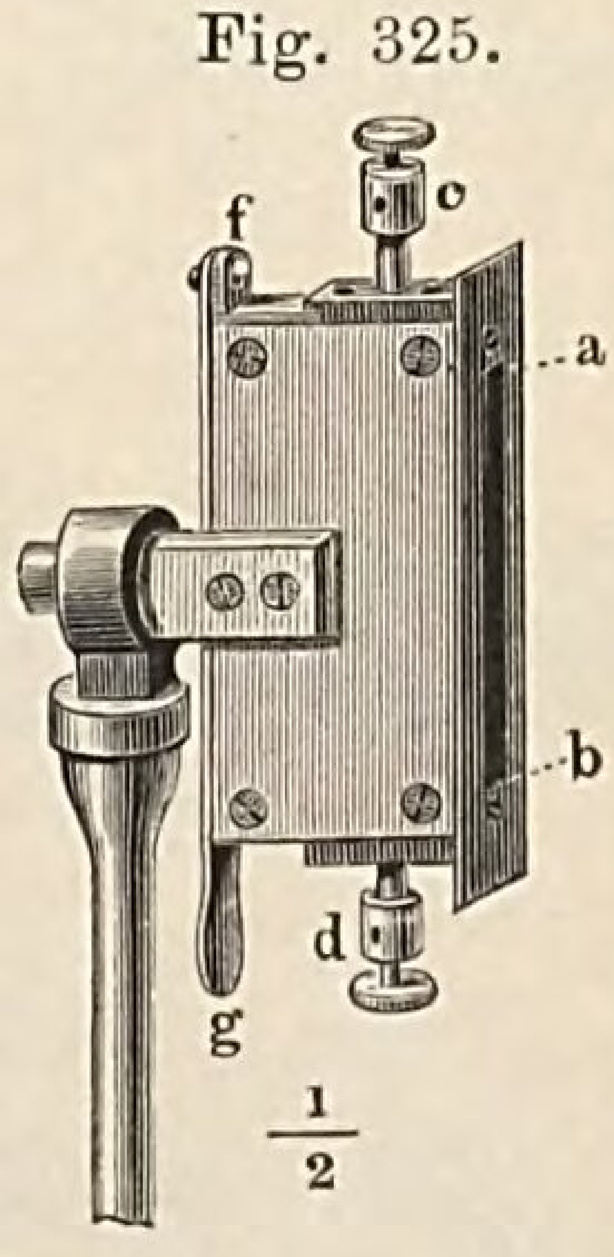
Uebereinstimmend mit der physikalischen Erfahrung, dass die weniger brechbaren Strahlen des sichtbaren Spectrums diejenigen sind, welche am kräftigsten zu erwärmen vermögen, bezeichnen die Maler, geleitet durch ein richtiges Gefühl, von dem sie sich wohl schwerlich Rechenschaft geben können, die blauen Farbentöne als kalte, die rothen und gelbrothen als warme.

In dem Spectrum eines Steinsalzprismas fand Melloni das thermische Maximum an einer Stelle, welche ebenso weit jenseits der rothen Grenze des sichtbaren Spectrums liegt, wie diese rothe Grenze von der Stelle des Ueberganges von Blau in Grün.

Franz war der Erste, welcher Grössenangaben über die Wärme verschiedener Stellen des Spectrums mitgetheilt hat, die mit Hülfe der Thermosäule und des Multiplicators erhalten worden waren[1]). Er fand damals, dass in einem Spectrum, welches rein genug ist, um die Fraunhofer'schen Linien zu zeigen, die thermischen Effecte so gering sind, dass an brauchbare Messungen derselben nicht zu denken war.

Franz hat das Wärmespectrum eines Flintglasprismas, J. Müller[2]) die Vertheilung der Wärme im Spectrum eines Prismas von Crownglas und eines solchen von Steinsalz auf folgende Weise untersucht. Die von dem Spiegel eines Silbermann'schen Heliostaten in horizontaler Richtung reflectirten Sonnenstrahlen wurden durch einen verticalen Spalt von 3 mm Breite in das dunkle Zimmer eingelassen. Ungefähr 1 dcm von diesem Spalt wurde ein Schirm von Messingblech angebracht, welcher gleichfalls mit einem 3 mm breiten Spalt versehen war und unmittelbar hinter diesem zweiten Spalt das Prisma (dessen brechender Winkel 60° betrug) aufgestellt.

Fig. 325.



Zur thermischen Prüfung des Spectrums wurde eine aus 15 Wismuthantimonpaaren gebildete lineare Thermosäule, Fig. 325, gebraucht, d. h. also eine Thermosäule, deren Elemente so zusammengesetzt sind, dass sie sämmtlich in einer Ebene, also die Löthstellen auf der einen Seite in gerader Linie unter einander liegen. Der Spalt *ab*, durch welchen die Strahlen auf die Vorderfläche der Thermosäule auffielen, war etwas über 2 mm breit.

1) Pogg. Ann., Bd. CI.

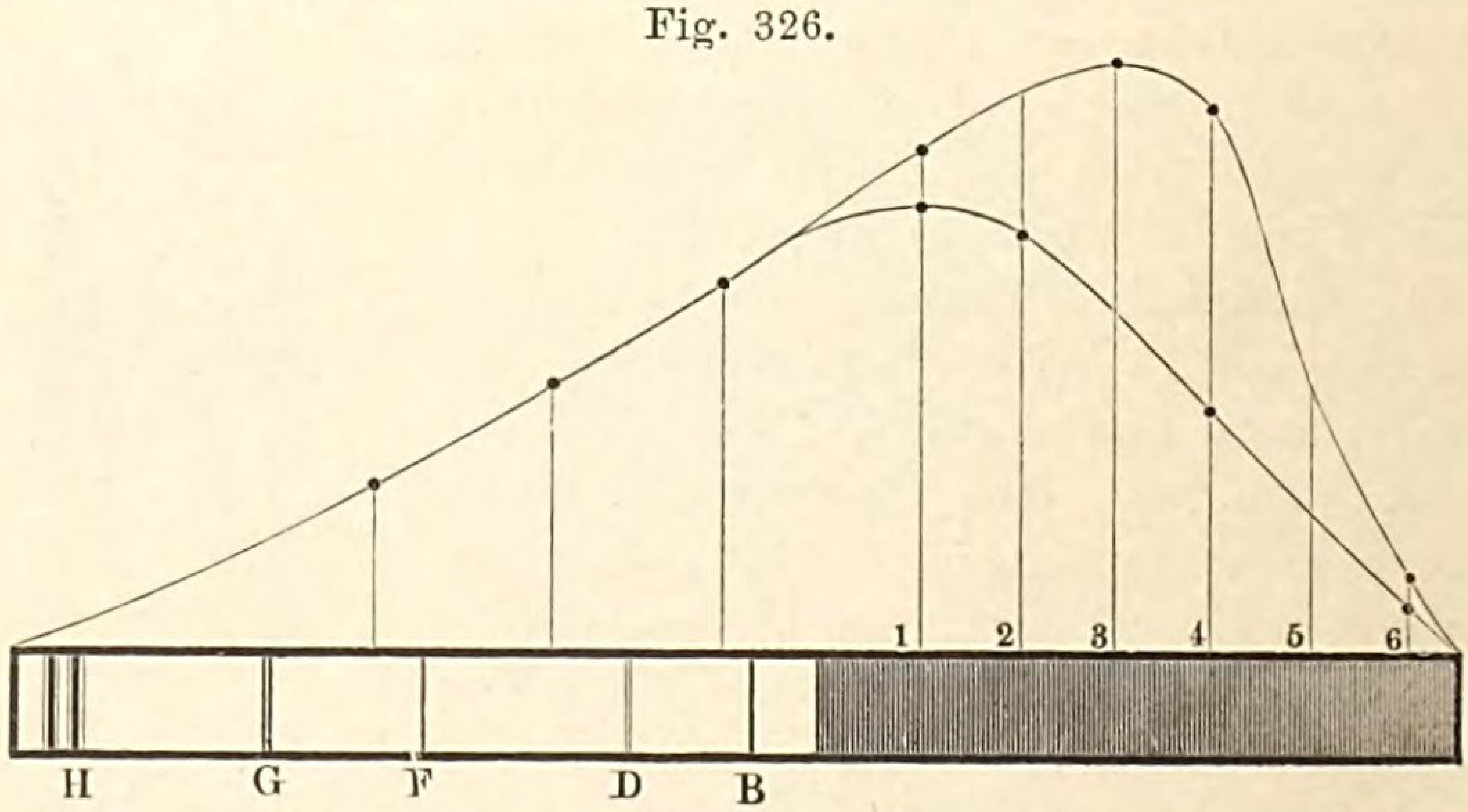
2) Ebend., Bd. CV.

Diese Thermosäule wurde nun den beiden Spalten parallel in einem solchen Abstande von dem Prisma aufgestellt, dass das sichtbare Spectrum daselbst (wie bei den Versuchen von Franz) eine Breite von 18 mm bekam. Sie war auf eine Messingschiene aufgesetzt, welche rechtwinklig stand zu der Richtung des aus dem Prisma austretenden Strahlenbündels. Diese Schiene, auf welcher die mit einem Multiplicator verbundene Thermosäule leicht verschoben und beliebig festgestellt werden konnte, war in Pariser Linien getheilt. In der folgenden Tabelle sind die Ablenkungen des Multiplicators zusammengestellt, welche erhalten wurden, wenn die Thermosäule an verschiedenen Stellen des Spectrums festgestellt wurde.

	Prisma von	
	Crownglas	Steinsalz
Grenze von Indigo und Violett	2°	—
Mitten im Blau	4	3,7°
Mitten im Gelb	7	7,9
Mitten im Roth	10	10
1‴ über die rothe Grenze hinaus	12	13,2
2‴ " " " " "	11	—
3‴ " " " " "	—	15,9
4‴ " " " " "	7	13,2
6‴ " " " " "	2	1,7

Nach diesen Zahlen sind die thermischen Intensitätscurven, Fig. 326, construirt worden, und zwar bezieht sich die obere Curve auf das

Fig. 326.

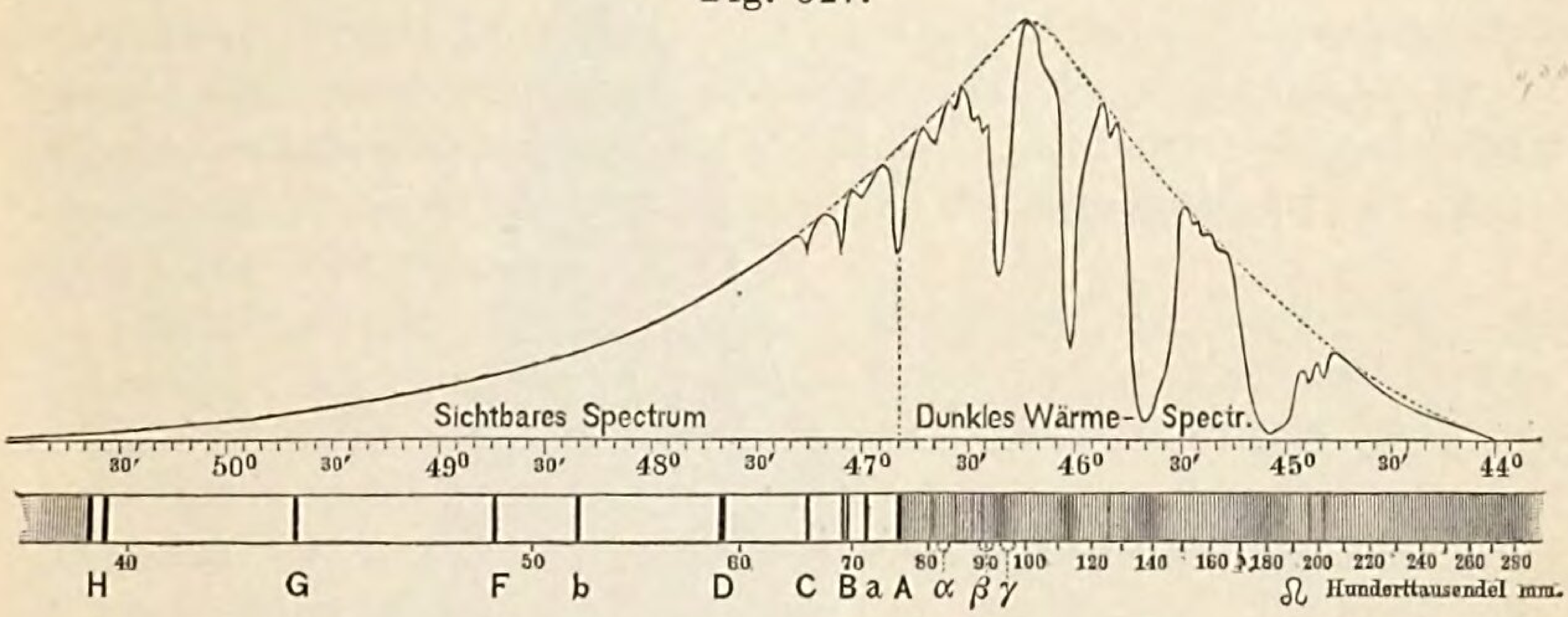


Steinsalz-, die untere aber auf das Crownglasprisma. Der besseren Orientirung wegen sind in dem sichtbaren Theile des Spectrums die wesentlichsten Fraunhofer'schen Linien eingetragen.

Knoblauch fand bei Wiederholung der Versuche mit Prismen von Steinsalz und Sylvin (Chlorkalium) das Maximum der Wärmewirkung in der ersten Zone des Ultraroth.

Diese Untersuchungen gewannen sehr an Genauigkeit, als Langley statt der Thermosäule das Bolometer anwendete. Es gelang ihm mit-

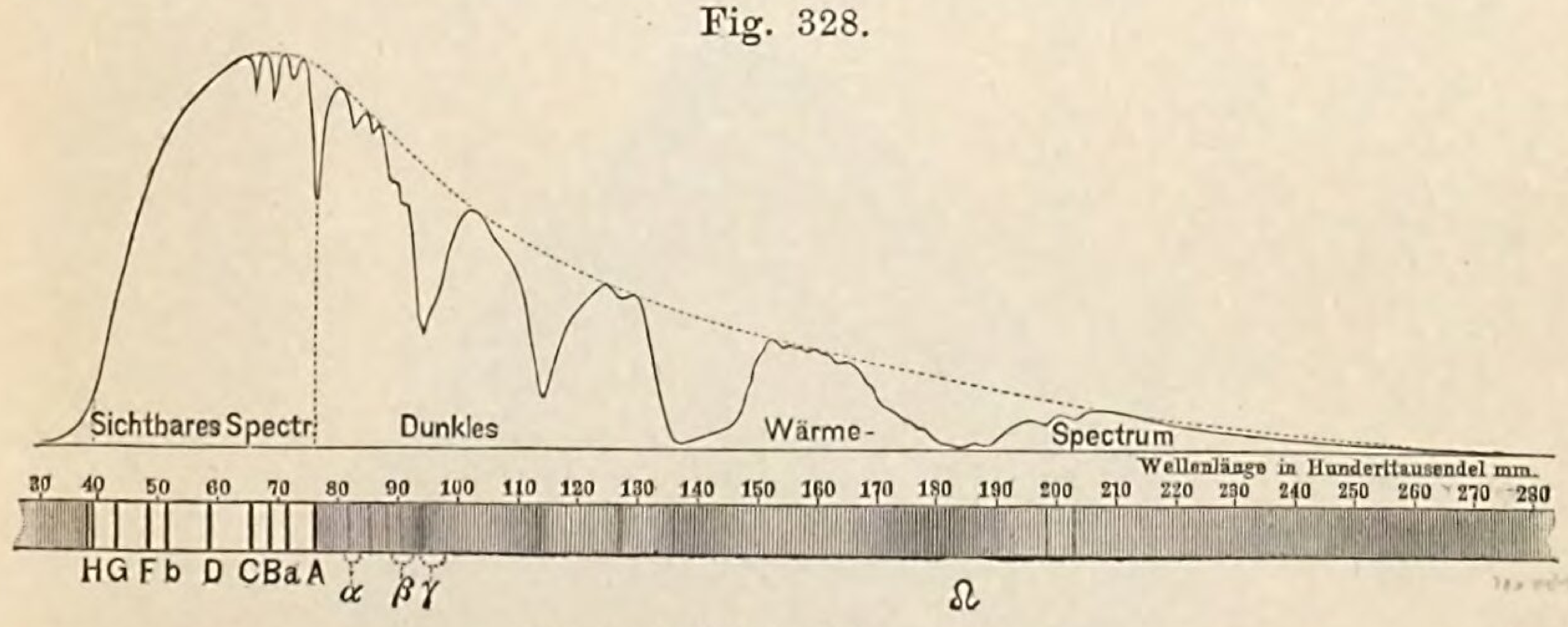
Fig. 327.



Prismatisches Spectrum.

telst desselben, eine grosse Anzahl Fraunhofer'scher (d. i. relativ kalter) Linien im Ultraroth nachzuweisen und die Grenzen derselben viel weiter zu erstrecken. So fand er 1886 den ultrarothen Theil des Spectrums bis zur Wellenlänge 0,0053, später (1888) sogar bis 0,028 mm reichend, während J. Müller nur bis 0,0048 mm gekommen war. Da die Wellenlänge der kürzesten von O. Schumann noch photographisch

Fig. 328.



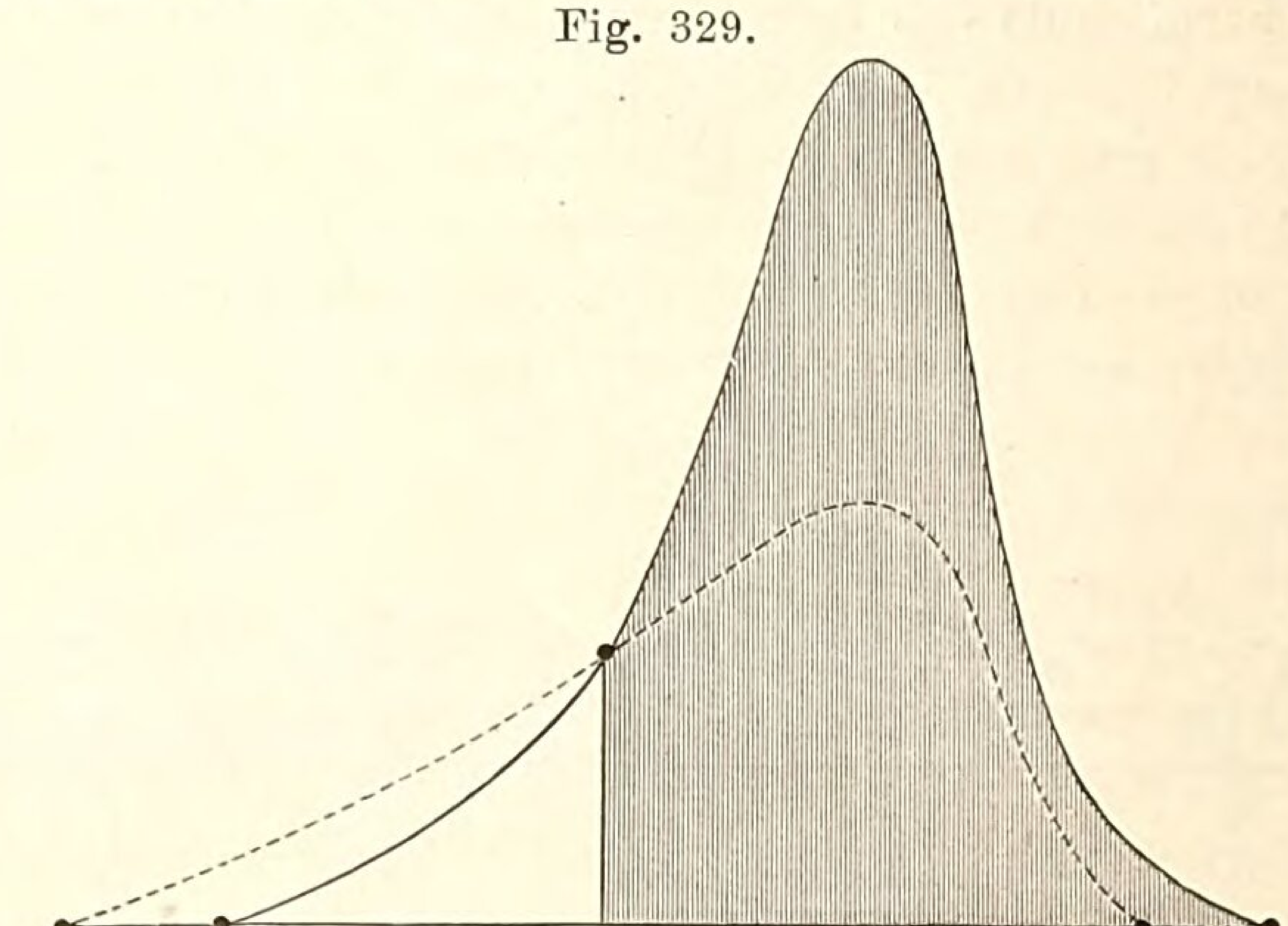
Normal- (Gitter-) Spectrum.

erschlossenen Wellen 0,0001 mm beträgt, so umfasst das gesammte Sonnenspectrum nunmehr über acht Octaven, von denen nicht ganz eine auf das unter gewöhnlichen Umständen sichtbare Spectrum kommt. Die Fig. 327 giebt eine Wärmeintensitätscurve des mit Steinsalz erhaltenen prismatischen Spectrums nach Langley bis zur Wellenlänge $\lambda = 0{,}0024$ mm, die Einschnitte entsprechen den kalten Streifen im Spectrum, welches das Maximum im Ultraroth bei $\lambda = 0{,}001$ mm zeigt. Das von Langley ebenfalls untersuchte Gitterspectrum (Fig. 328) ist

davon ganz verschieden und zeigt ein Maximum zwischen den Fraunhofer'schen Linien *C* und *D*.

Beide Spectra zeigen, dass der ultrarothe Theil von starken und zahlreichen schwächeren Absorptionsstreifen durchzogen ist, welche

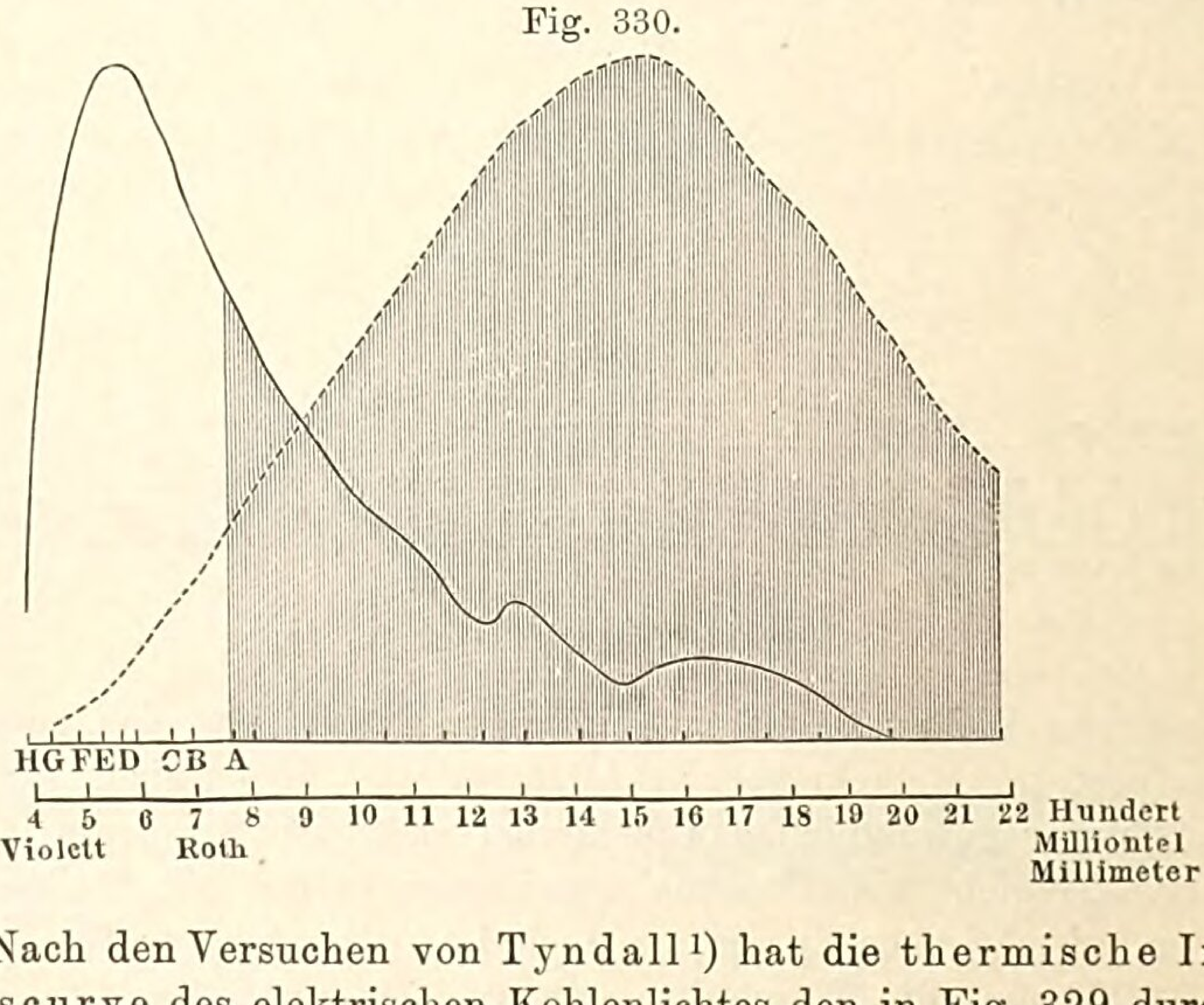
Fig. 329.



einen analogen Ursprung haben, wie die Fraunhofer'schen Linien des sichtbaren Spectrums.

Die von festen, glühenden Körpern erzeugten Spectra enthalten weder Fraunhofer'sche Linien im sichtbaren, noch Absorptionslinien im ultrarothen Theile.

Fig. 330.



Nach den Versuchen von Tyndall[1]) hat die thermische Intensitätscurve des elektrischen Kohlenlichtes den in Fig. 329 durch die

[1]) Phil. Mag. 1866.

ausgezogene Linie dargestellten Verlauf, während die punktirte Linie die thermische Intensitätscurve der Sonnenstrahlen darstellt. Man ersieht aus dieser Figur, dass das elektrische Licht im Verhältniss zu den gleichzeitig leuchtenden Strahlen nicht nur weit mehr dunkle Wärmestrahlen enthält, sondern dass auch der dunkle Theil seines Wärmespectrums noch ausgedehnter ist, als der des Sonnenspectrums. Damit ist freilich nicht gesagt, dass die Sonnenstrahlen ursprünglich schon weniger dunkle Wärmestrahlen enthalten, vielmehr ist es sehr wahrscheinlich, dass ein grosser Theil der von der Sonne kommenden dunklen Wärmestrahlen beim Durchgange durch die Atmosphäre absorbirt wird.

Mouton kam durch sorgfältige Messungen der Vertheilung der Wärme im normalen Spectrum des Sonnenlichtes und des Lichtes glühenden Platins (Bourbouze's Lampe) unter Berücksichtigung der durch die Verschiedenheit der Dispersion erzeugten Anomalien zu Ergebnissen, welche in der folgenden Tabelle niedergelegt sind. Die erste Columne enthält die Fraunhofer'schen Buchstaben, die zweite die

Bezeichnung nach Fraunhofer	Wellenlänge Milliontelmillimeter	Relative Wärmeintensität des Spectrums	
		der Sonne	des glühenden Platins
H	396	30	—
G	431	66	3
F	486	87	5
E	526	96	7,2
	560	100	—
D	589	98	12,5
C	655	88	20,1
B	686	81	—
A	760	69	31,4
	800	60	—
	900	46,5	47,1
	1050	32	—
	1150	24,8	73,9
	1230	16,2	—
	1305	20,7	89,6
	1400	12,9	96,2
	1500	8	99,7
	1530	9,2	100
	1610	13	97,5
	1750	9	84,9
	1850	5.6	75,1
	1980	0	60,7
	2140	0	40,8

Wellenlängen in Milliontelmillimetern, die dritte und vierte die relativen Wärmeintensitäten in Procenten des Maximalwerthes jeder dieser Lichtquellen.

Diese Ergebnisse, welche in Fig. 330 (a. S. 652) graphisch dargestellt sind, weichen beträchtlich von den früheren Beobachtungen ab, da sie das Maximum der Wärmeintensität beim Sonnenspectrum (wie die ganz ausgezogene Curve ersehen lässt) nicht in den ultrarothen Theil, sondern zwischen *E* und *D*, also an die hellste Stelle des Spectrums verlegen und auch an den übrigen Theilen des sichtbaren Spectrums bis zum violetten Ende hin die Wärmeintensität noch beträchtlich gross darstellen.

Dagegen fällt allerdings das Wärmemaximum im Spectrum des glühenden Platins (gestrichelte Curve) weit über die sichtbaren rothen Lichtsorten hinaus.

159 **Thermochrose, Nachweis der Identität der Licht- und Wärmestrahlen.** Die im vorigen Paragraphen besprochenen Thatsachen beweisen, dass es Wärmestrahlen von sehr verschiedener Brechbarkeit giebt, dass also die Wärmestrahlen unter sich Unterschiede zeigen, welche vollkommen den Unterschieden der verschiedenfarbigen Lichtstrahlen entsprechen. Melloni bezeichnet diese Ungleichheit unter den Wärmestrahlen mit dem Namen der Thermochrose oder der Wärmefärbung.

Ein Körper, welcher Wärmestrahlen jeder Brechbarkeit gleich gut durchlässt, wie das Steinsalz, ist vollkommen diatherman, ein Stoff aber, welcher zwar für gewisse Wärmestrahlen diatherman ist, für andere aber nicht, ist wärmefarbig, thermochroisch. Alle Verschiedenheiten im Verhalten der von verschiedenen Quellen ausgehenden Wärmestrahlen, welche wir bereits kennen lernten, sind durch die Thermochrose dieser Wärmequellen, d. h. dadurch bedingt, dass sie Strahlen von verschiedener Wärmefarbe aussenden.

Wir haben oben gesehen, dass vollkommen farblose, durchsichtige Körper, wie Steinsalz, Glas, Quarz, Alaun, Wasser etc., Körper also, welche die Lichtstrahlen aller sichtbaren Farben gleich gut durchlassen, doch ein sehr verschiedenes Varhalten gegen Wärmestrahlen zeigen. Es findet dies seine vollständige Erklärung durch die von Masson und Jamin in folgender Weise ausgeführte Untersuchung.

Nach der oben beschriebenen, später auch von Franz u. J. Müller angewandten Methode erzeugten sie mittelst eines Steinsalzprismas ein Wärmespectrum, sie brachten alsdann eine lineare Thermosäule der oben beschriebenen Art an verschiedene Stellen desselben und ermittelten dann, wie viel Procent der an einer bestimmten Stelle auf die Thermosäule fallenden Wärmestrahlen noch zu derselben gelangten, wenn eine (stets 8 mm dicke) Platte der zu prüfenden Substanz vor-

gehalten wurde. Es ergaben sich auf diese Weise die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate:

Natur der einfallenden Strahlen	Durchgegangene Wärmestrahlen		
	Steinsalz Proc.	Glas Proc.	Alaun Proc.
Grün	92	91	92
Gelb	92	93	94
Aeusserstes Roth	93	85	84

Im Durchschnitt wurden also von der Steinsalz-, der Glas- und der Alaunplatte 92 Proc. der sie treffenden leuchtenden Wärmestrahlen durchgelassen. Dasselbe Resultat (Durchlassen von 92 Proc. der einfallenden Strahlen) ergab sich auch, als statt der durchsichtigen Platten ein mit parallelen Glasplatten begrenzter, mit Wasser oder mit Salzlösungen gefüllter Trog angewandt wurde, mochte die Flüssigkeitsschicht nun eine Dicke von 10 oder von 50 mm haben.

Daraus folgt nun, dass Wärmestrahlen jeder Brechbarkeit zwischen Violett und dem äussersten Roth von Steinsalz, Alaun, Glas und Wasser gleich vollständig durchgelassen werden, dass also innerhalb des sichtbaren Spectrums alle farblos durchsichtigen Substanzen auch gleich diatherman sind. Die ungleiche Diathermanität der in §. 155 besprochenen Substanzen kann also nur in ihrem ungleichen Verhalten gegen dunkle Wärmestrahlen begründet sein.

Die Untersuchungen von Masson und Jamin bringen nun auch den Nachweis, dass, wie wir bereits im §. 149 aus einander gesetzt haben, die Licht- und Wärmestrahlen gleicher Brechbarkeit vollkommen identisch sind.

Während also alle farblos durchsichtigen Substanzen gegen Wärmestrahlen, welche brechbarer sind als die äussersten rothen, vollkommen gleiches Verhalten zeigen, verhalten sie sich doch sehr verschieden gegen die dunklen Wärmestrahlen, welche über die rothe Grenze des sichtbaren Spectrums hinausliegen, also weniger brechbar sind als die rothen. Um die verschiedenen Stellen des dunklen Wärmespectrums bezeichnen zu können, theilten Masson und Jamin die Länge desselben, welche sie ebenso gross fanden, wie die des sichtbaren Spectrums, in sieben gleiche Theile und bezeichneten dieselben, vom Roth anfangend, mit O_7, O_6, O_5, O_4, O_3, O_2 und O_1. Als die lineare Thermosäule der Reihe nach in verschiedene dieser Abtheilungen gebracht wurde, ergaben sich folgende Resultate:

Natur der einfallenden Strahlen	Durchgelassene Wärmestrahlen		
	Steinsalz Proc.	Glas Proc.	Alaun Proc.
Aeusserstes Roth	93	85	84
Dunkle Strahlen O_7	92	88	41
Dunkle Strahlen O_5	92	54	29
Dunkle Strahlen O_4	91	22	0
Dunkle Strahlen O_2	90	0	0

Das Steinsalz lässt also alle Wärmestrahlen, leuchtende und dunkle, gleich gut durch, es ist vollkommen diatherman. Sylvin hat dieselbe Eigenschaft.

Das Glas, die leuchtenden Wärmestrahlen ebenso gut durchlassend wie Steinsalz, absorbirt schon einen namhaften Theil der dunklen Wärmestrahlen; darauf beruht die Wirkung der Glashäuser. Sie lassen die den Pflanzen nöthigen Lichtstrahlen hindurch, hindern aber die dunklen Wärmestrahlen grossentheils am Austritt. Ausserdem wirken sie noch selbstverständlich dadurch, dass sie die mechanische Wegführung der erwärmten Luft durch Winde und andere Strömungen, sowie die Austrocknung der Pflanzen verhindern. Noch stärker absorbirend als das Glas wirkt aber Alaun.

Schwarzes Glas lässt zwar einen grossen Theil dunkler Wärmestrahlen durch, aber es absorbirt die leuchtenden Wärmestrahlen vollständiger. Noch diathermaner für dunkle Wärmestrahlen ist, wie Tyndall gefunden hat, eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, obgleich dieselbe bei gehöriger Concentration vollkommen undurchsichtig ist.

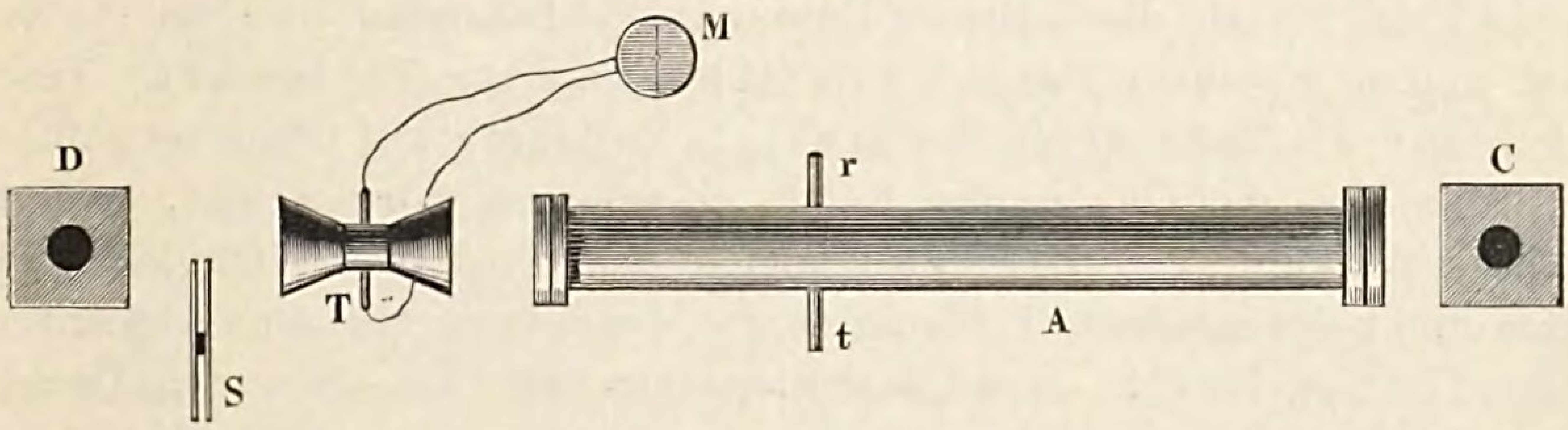
160 **Diathermanität der Gase und Dämpfe.** Nach den Versuchen von Melloni ist die Absorption der strahlenden Wärme durch die atmosphärische Luft für eine Strecke von 5 bis 6 m vollkommen unmerklich, während nach Franz eine Luftsäule von 1 m Länge 3 Proc. der von einer Argand'schen Lampe auf sie fallenden Wärmestrahlen absorbirt.

Eine vollständige Untersuchung über die Absorption der Wärmestrahlen durch Gase und Dämpfe hat aber erst Tyndall angestellt[1]). Er wandte zu seinen Versuchen eine $1^1/_4$ m lange Röhre von Zinn an, welche auf beiden Seiten luftdicht mit Steinsalzplatten verschlossen war. Diese Röhre konnte mittelst einer Luftpumpe evacuirt und dann mit wohl getrockneten Gasen oder mit Dämpfen gefüllt werden.

[1]) Pogg. Ann., Bd. CXIII und Bd. CXVI.

Um geringe Absorptionswirkungen der Gase noch merklich zu machen, hatte Tyndall seine Versuche in einer Weise angeordnet, wie es im Wesentlichen durch Fig. 331 schematisch[1]) dargestellt ist. C ist ein Leslie'scher, mit siedendem Wasser gefüllter Würfel mit berusster Oberfläche, welcher als Wärmequelle diente. A ist die horizontal gestellte, auf beiden Seiten durch Steinsalzplatten geschlossene $1^1/_4$ m lange Röhre, welche durch ein seitliches Rohr r mit einer Luftpumpe in Verbindung steht und in welche man durch ein seitliches

Fig. 331.



Rohr t beliebige Gase und Dämpfe einlassen kann. Die Thermosäule war bei T aufgestellt. Die von C ausgehenden, durch die luftleer gemachte Röhre A hindurchgehenden und auf die Thermosäule T fallenden Strahlen bewirkten eine Ablenkung von 70 bis 75° am Multiplicator M. Bei dieser Stellung der Nadel hätte es aber schon einer bedeutenden Aenderung der auffallenden Strahlen bedurft, um nur eine ganz geringe Aenderung in der Ablenkung der Nadel zu bewirken. Um geringe Aenderungen der Wärmestrahlung schon merklich zu machen, führte Tyndall bei unveränderter Strahlung von C her die Nadel dadurch auf den Nullpunkt der Galvanometertheilung zurück, dass er auf der anderen Seite der Thermosäule einen zweiten Leslie'schen Würfel D aufstellte, dessen Strahlung gegen die Thermosäule durch Vorschiebung eines doppelten Metallschirmes S so regulirt werden konnte, dass sie die Wirkung der von C aus durch die luftleere Röhre kommenden Wärmestrahlen gerade neutralisirte. Bei einem derartigen Versuche betrug die Ablenkung, welche die von C durch die luftleere Röhre A kommenden Strahlen hervorbrachten, 71,5°. Als nun, nachdem die Nadel mittelst des Würfels D und des Schirmes S auf den Nullpunkt der Theilung zurückgeführt worden war, trockene atmosphärische Luft von atmosphärischer Pressung in die Röhre A eingelassen wurde, bewirkte dies eine Ablenkung der Nadel von etwa 1° zu Gunsten des Würfels D, die trockene atmosphärische Luft in der Röhre A hat also allerdings eine, wenn auch geringe Absorption von Wärmestrahlen bewirkt.

[1]) Eine vollständige Abbildung und Beschreibung dieses Apparates nebst allem Zubehör findet sich in der deutschen Bearbeitung des Tyndall'schen Werkes: „Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung", Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1867 (4. Auflage 1894).

Nimmt man die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Nadel von 0^0 auf 1^0 zu bringen, als Einheit, so ist für das Tyndall'sche Instrument die Wärmemenge, welche einer Ablenkung von $71,5^0$ entspricht, gleich 308, folglich beläuft sich die durch die trockene Luft in der Röhre *A* bewirkte Absorption ungefähr auf 0,33 Proc.

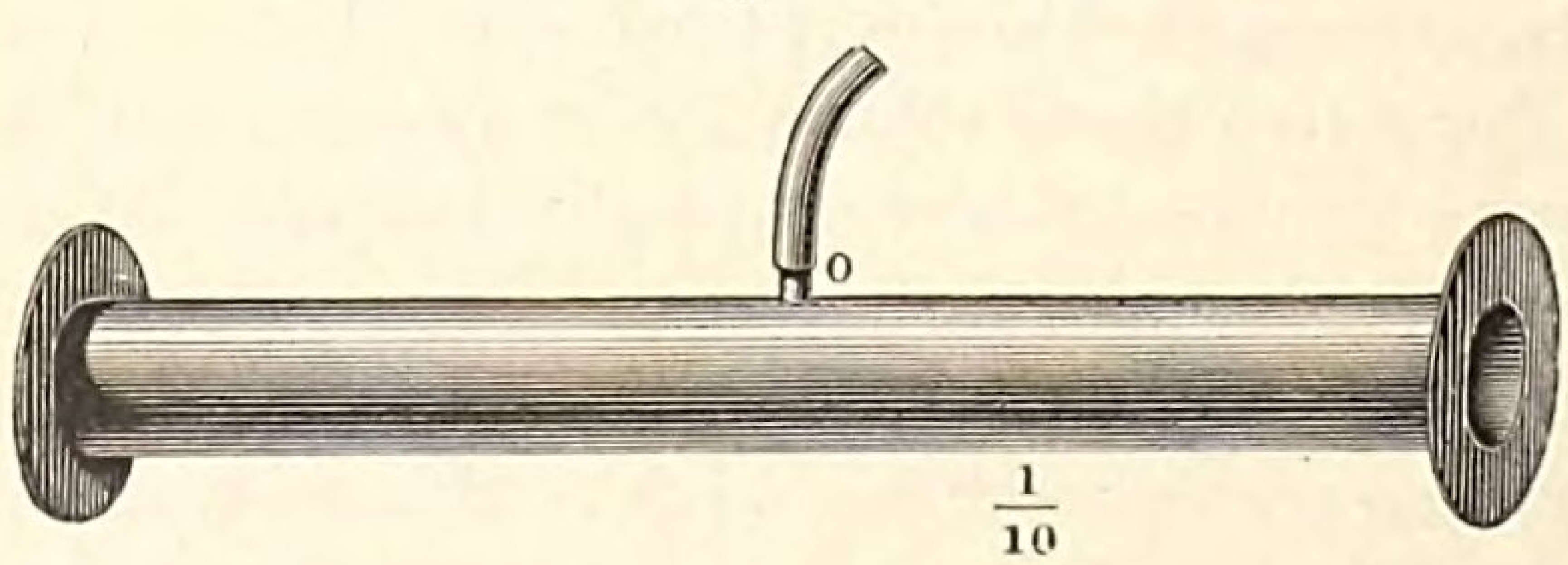
Fast das gleiche Resultat ergab sich für Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgas.

Ein höchst überraschendes Resultat ergab sich, als in die luftleer gemachte Röhre ölbildendes Gas eingelassen wurde. Die von *C* ausgehenden, durch die luftleere Röhre auf *T* fallenden Strahlen hatten bei diesem Versuche für sich eine Ablenkung von 75^0 bewirkt. Nachdem nun die Nadel durch das erwähnte Verfahren auf 0^0 zurückgeführt worden und das Gas in die Röhre eingelassen worden war, erfolgte eine Ablenkung von $70,3^0$ zu Gunsten des Würfels *D*. Obgleich das Gas nicht die mindeste Trübung zeigte, brachte es also eine Absorption von 81 Proc. hervor. Das Absorptionsvermögen des unter dem Drucke der Atmosphäre stehenden ölbildenden Gases ist also für die $1^1/_4$ m lange Röhre ungefähr 245 mal so gross, als das der atmosphärischen Luft von gleicher Spannkraft.

Das Absorptionsvermögen des ölbildenden Gases für dunkle Wärmestrahlen ist also viel bedeutender, als das mancher fester und flüssiger Körper, welche Melloni untersucht hat; es ist so bedeutend, dass es des von Tyndall angewandten Kunstgriffes (Zurückführung der Galvanometernadel auf 0^0 durch die zweite Wärmequelle bei *D*) gar nicht bedurft hätte, um sie nachzuweisen.

Wenn es sich nicht um messende Versuche, sondern nur darum handelt, die starke Absorptionsfähigkeit gewisser Gase nachzuweisen, kann man auch die Steinsalzplatten weglassen und mit beiderseits offenen Röhren experimentiren, wie eine solche (6 dcm lang, 6 cm innerer Durchmesser) in Fig. 332 dargestellt ist.

Fig. 332.



Stellt man die Thermosäule nahe bei der einen Mündung dieses Rohres, die Wärmequelle (einen Leslie'schen Würfel oder ein auf 400^0 erwärmtes geschwärztes Kupferblech) vor der anderen Mündung auf, so wird, während das Rohr mit atmosphärischer Luft gefüllt ist, der Multiplicator einen bestimmten Ausschlag zeigen. Lässt man nun aber durch ein seitliches Röhrchen *o* mittelst eines Kautschukschlauches Leuchtgas (welches sich ähnlich verhält wie ölbildendes Gas) in das Rohr eintreten, so findet alsbald ein bedeutender Rückgang der Multiplicatornadel statt.

Selbst bei bedeutender Verdünnung zeigte das ölbildende Gas noch

seine absorbirende Kraft. Die folgende Tabelle enthält in der ersten Columne die nach englischen Zollen gemessene Spannkraft des Gases in der mit Steinsalzplatten verschlossenen Röhre, die zweite die Ablenkungen und die dritte die jeder Ablenkung entsprechende Absorption:

Spannung	Ablenkung	Absorption
1	56,0°	90
3	59,3	123
5	60,5	163
7	61,4	182
10	62,2	192
20	66,0	227

Die Absorption wächst also in einem weit langsameren Verhältnisse als die Dichtigkeit. Offenbar wirkt hier die Vermehrung der Dichtigkeit des Gases ganz in der gleichen Weise wie die in §. 154 besprochene Vergrösserung der Dicke der absorbirenden Substanzen. Nur bei sehr bedeutenden Verdünnungsgraden ist die Absorption der Wärmestrahlen durch ölbildendes Gas seiner Spannkraft proportional.

Bei einer späteren, mit verschiedenen Gasen angestellten Versuchsreihe wurde die $4^1/_4$ m lange Metallröhre durch eine 9 dcm lange, 6 cm weite Glasröhre und der Leslie'sche Hohlwürfel durch eine geschwärzte, auf ungefähr 300° erwärmte Kupferplatte ersetzt. Die folgende Tabelle enthält das relative Absorptionsvermögen einer Anzahl von Gasen unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck und unter dem Drucke von $^1/_{30}$ Atmosphäre.

	1 Atmosph.	$^1/_{30}$ Atmosph.
Luft	1	1
Chlor	39	60
Brom	—	160
Kohlenoxyd	90	750
Schwefelwasserstoff	390	2100
Schweflige Säure	710	8800
Oelbildendes Gas	970	7950
Ammoniak	1195	7260

Die Einheit der letzten Verticalreihe beträgt nur $^1/_{30}$ von der Einheit der vorhergehenden.

Eine 9 dcm lange Säule von Ammoniakgas von $^1/_{30}$ Atmosphäre Spannkraft absorbirt also 7260 mal mehr dunkle Wärmestrahlen als eine ebenso lange Luftsäule, welche unter dem Druck der Atmosphäre steht.

Auch bei dieser Versuchsreihe ergab sich das Absorptionsvermögen von Sauerstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffgas fast ganz gleich dem der atmosphärischen Luft.

Unter dem Druck der Atmosphäre steht das Ammoniakgas in Betreff seiner Absorptionskraft am höchsten. Eine 32 cm lange Säule dieses Gases ist wohl bei 760 mm Spannkraft vollkommen undurchdringlich für dunkle Wärmestrahlen, obgleich sie für Lichtstrahlen vollkommen durchsichtig ist.

Das Absorptionsvermögen der chemisch einfachen farblosen Gase, Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, ist höchst unbedeutend im Vergleich zu dem der chemisch zusammengesetzten farblosen Gase, gegen welche selbst das Absorptionsvermögen der stark gefärbten einfachen Gase, Chlor und Brom, gering ist. Das vollkommen durchsichtige ölbildende Gas absorbirt (bei $^1/_{30}$ Atmosphäre Spannkraft) mehr als 130 mal so stark als das Chlorgas und fast 50 mal so stark als der intensiv gefärbte Bromdampf von gleicher Tension.

Obgleich die Absorptionskraft der chemisch zusammengesetzten Gase eine sehr bedeutende ist, so werden sie in dieser Hinsicht doch bei Weitem noch von den Dämpfen der meisten Flüssigkeiten übertroffen. Folgendes sind die Absorptionswerthe für mehrere Dämpfe von $^1/_{300}$, $^1/_{60}$ und $^1/_{30}$ Atmosphäre Spannkraft, wenn man mit 1 die Absorption bezeichnet, welche eine gleich lange trockene Luftsäule von atmosphärischer Dichtigkeit ausübt.

	$^1/_{300}$ Atmosph.	$^1/_{60}$ Atmosph.	$^1/_{30}$ Atmosph.
Schwefelkohlenstoff	15	47	62
Benzol	66	182	267
Chloroform	85	182	236
Schwefeläther	300	710	870
Alkohol	325	622	—
Essigäther	590	980	1192

Die Zahlen dieser Tabelle sind auf eine Einheit bezogen, welche 30 mal grösser ist, als die Einheit der letzten Columne der Tabelle auf S. 659, um also die Absorption der auf S. 659 besprochenen, unter einem Drucke von $^1/_{30}$ Atmosphäre stehenden Gase mit den eben angeführten Absorptionswerthen von Dämpfen bei gleichem Drucke zu vergleichen, muss man die in der letzten Columne der Tabelle auf S. 659 gegebenen Zahlen durch 30 dividiren.

Sehr stark werden auch die Wärmestrahlen absorbirt durch die Dämpfe ätherischer Substanzen, welche frischen oder getrockneten Pflanzen entsteigen (Lavendel, Thymian etc.). Es scheint nicht unmöglich, dass diese riechenden Substanzen ausser der Aufgabe, die Insecten anzuziehen, auch noch die andere zu erfüllen haben, die Geschlechtstheile der Blüthen gegen das Erfrieren durch Ausstrahlung der Wärme zu schützen.

Eine Frage, welche den Gegenstand eines langen wissenschaftlichen Streites zwischen Magnus und Tyndall gebildet und auch andere Physiker viel beschäftigt hat, ist die nach dem Absorptionsvermögen des Wasserdampfes.

Nach den Versuchen von Tyndall soll auch der Wasserdampf stark absorbirend auf die Wärmestrahlen wirken. Während bei der oben beschriebenen Versuchsweise durch Eintreten wohlgetrockneter Luft in die Röhre *A*, Fig. 331, höchstens eine Ablenkung der Multiplicatornadel um 1^0 bewirkt wurde, ergab sich eine Ablenkung von 20 bis 30^0, als man die Luft aus dem Laboratorium ungetrocknet eintreten liess. Daraus folgert Tyndall, dass die Absorption der Wärmestrahlen in der Atmosphäre vorzugsweise durch die Wasserdämpfe in derselben bedingt ist, dass also auch mit dem Gehalt an Wasserdampf die Absorptionsfähigkeit der Atmosphäre variiren müsse.

Gegen diese Behauptung ist nun Magnus[1]) aufgetreten. Er untersuchte das Ausstrahlungsvermögen erhitzter Gase und fand keinen merklichen Unterschied zwischen dem der erhitzten trockenen und dem der erhitzten feuchten Luft, während erhitzte Kohlensäure und erhitztes Leuchtgas ein starkes Strahlungsvermögen zeigten. Da nun das Absorptionsvermögen der Körper ihrem Ausstrahlungsvermögen proportional ist, so folgerte er aus seinen Versuchen, dass das Absorptionsvermögen der Luft, welche durchsichtige Wasserdämpfe enthält oder damit gesättigt ist, wenig von dem der trockenen Luft verschieden sei, und dass die Luft nur, wenn nebelartiger, d. i. condensirter Wasserdampf in ihr enthalten ist, die Wärme gut ausstrahle und ebenso gut absorbire.

Da Magnus die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass die abweichenden Resultate Tyndall's möglicherweise daher rühren könnten, dass sich auf den Steinsalzplatten eine geringe Quantität Wasserdampf niederschlägt, so wiederholte Tyndall seine Versuche mit beiderseits offenen Röhren, ähnlich denen, die wir auf S. 658 kennen lernten; nur war statt des einen Zuströmungsröhrchens *o* ein solches unten nahe am einen Ende des Rohres und ein ähnliches nahe am anderen Ende. Durch das eine Seitenröhrchen wurde nun abwechselnd trockene und dann feuchte Luft in das Hauptrohr eingetrieben, während durch das Seitenröhrchen am anderen Ende mittelst einer Luftpumpe Luft aus

[1]) Pogg. Ann., Bd. 137, 1866.

dem Hauptrohre herausgesaugt wurde. Es zeigte sich nun in der That, dass eine stärkere Absorption von Wärmestrahlen erfolgte, wenn feuchte Luft in das Rohr eingeleitet wurde.

Wild hat den Tyndall'schen Versuch in der Weise abgeändert, dass er ein beiderseits offenes Rohr auf jeder Seite der Thermosäule aufstellte und durch jedes dieser Rohre die Wärmestrahlen eines Leslie'schen Würfels auffallen liess. Nachdem alles so regulirt worden war, dass die Strahlung von beiden Seiten her gleich war, dass also das Galvanometer auf 0^0 stand, wurde in das eine Rohr feuchte, in das andere Rohr trockene Luft eingeführt, und es erfolgte nun in der That ein Ausschlag des Galvanometers in solcher Richtung, dass dadurch eine Verminderung der einfallenden Strahlen von Seiten des Rohres mit feuchter Luft angezeigt wurde.

Magnus[1]) hat aber zu zeigen gesucht, dass dieser Erfolg nicht etwa daher rühre, dass die feuchte Luft mehr Wärmestrahlen absorbire als die trockene, sondern daher, dass sich die blanke Metallfläche des Rohres in Berührung mit feuchter Luft mit einer zarten Schicht condensirten Wasserdampfes überziehe, in Folge dessen sie dann die Wärmestrahlen nicht mehr so gut reflectire als vorher. Die Verminderung der Wärmestrahlung auf Seiten des Rohres, in welches feuchte Luft eingeblasen wird, falle weg, wenn die Röhre innen geschwärzt sei oder wenn man mit Pappröhren experimentire.

Spätere Versuche von Hoorweg[2]) haben zwar die Triftigkeit des Einwandes von Magnus bestätigt, aber doch ergeben, dass der Wasserdampf eine merkliche Absorption ergebe, welche Magnus in Folge zu geringer Empfindlichkeit seines Apparates übersehen hatte. Eine feuchte Luftsäule von 1 m Länge absorbirt bei 18^0 nach ihm etwa 3,1 Proc. der Wärme eines Leslie'schen Würfels von 100^0. Lecher und Pernter[3]) haben aber dann wieder, trotz sehr sorgfältiger Untersuchung, eine Wärmeabsorption durch Wasserdampf nicht constatiren können. Zuletzt haben aber Tyndall[4]) und Röntgen[5]) unabhängig von einander nach einer ganz neuen, wie es scheint, völlig einwurfsfreien Methode doch wiederum eine ganz merkliche Absorption nachgewiesen. Diese Methode beruht auf der Erwägung, dass, wenn Wasserdampf oder feuchte Luft die Wärmestrahlen absorbiren, sie dadurch eine Temperatursteigerung, also bei constantem Volum eine Drucksteigerung erfahren müssen, welche durch Manometer nachzuweisen ist. So erhielt Röntgen an einem Wassermanometer nachfolgende Drucksteigerungen:

1) Pogg. Ann., Bd. 130, 1867.
2) Hoorweg, Pogg. Ann. 155, 385, 1875.
3) Lecher und Pernter, Wiedem. Ann. 12, 180, 1881.
4) Tyndall, Phil. Mag. 13 [5], 435, 1882.
5) Röntgen, Wiedem. Ann. 23, 1, 259, 1884.

Wärmequelle	Druckzunahme in Millimetern Wasser		
	Kohlensäurefreie Luft bei 0° mit Wasserdampf gesättigt	Luft bei 12° mit Wasserdampf gesättigt	Trockene Luft mit ihrem Kohlensäuregehalt
Bunsenflamme	2,18	3,35	2,35
Knallgaslampe	1,70	—	0,83
Glaskolben mit sied. Anilin (182°)	0,52	—	0,07
Glaskolben m. sied. Wasser (100°)	0,71	—	0

Nach Angström[1]) absorbirt Wasserdampf von 10 mm Druck 1,6 Proc. der von einem Argandbrenner ausgehenden Wärmestrahlen; Kohlensäure von 26 mm Druck 3,7 Proc. Jedenfalls ist demnach die Absorptionsfähigkeit der Atmosphäre durch das Zusammenwirken von Wasserdampf und Kohlensäure bedingt, welche letztere, trotz ihrer geringen Menge, wegen ihres relativ grossen Absorptionsvermögens in Betracht kommt.

Eine sehr interessante und bequeme Methode, welche Röntgen zur Vergleichung des Absorptionsvermögens verschiedener Gase und Dämpfe angewendet hat, beruht auf dem Radiophon, welches wir an späterer Stelle besprechen werden.

Calorescenz. Wir haben oben in §. 159 erfahren, dass eine **161**
Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff bei gehöriger Concentration und hinlänglicher Dicke vollkommen undurchsichtig ist, während sie die dunklen Wärmestrahlen sehr gut durchlässt.

Nach Tyndall's Versuchen lässt eine solche Jodlösung die dunklen Wärmestrahlen vollkommen ebenso gut durch, wie der reine farblose Schwefelkohlenstoff. Er benutzte diese Eigenschaft, um die dunklen Wärmestrahlen des elektrischen Kohlenlichtes mit Ausschluss aller gleichzeitig leuchtenden in einem Brennpunkte zu vereinigen. Unter den verschiedenen Anordnungen, durch welche er diesen Zweck erreichte, ist folgende die zweckmässigste: Hinter den Kohlenspitzen, zwischen welchen der Flammenbogen übergeht, wird ein Hohlspiegel von 13 cm Brennweite und 21 cm Durchmesser so aufgestellt, dass das von demselben reflectirte Strahlenbündel schwach convergirt. In den Weg dieses Strahlenbündels, etwa 1 m von den Kohlenspitzen entfernt, wird dann ein Glaskölbchen von 5 bis 15 cm Durchmesser aufgestellt, welches mit der Jodlösung gefüllt ist. Dieselbe dient hier zugleich als Filtrum für die sichtbaren Strahlen, welche es zurückhält, und als Linse für die durchgehenden Strahlen. Brachte man Papier in

[1]) Angström, Wied. Ann. 26, 253, 1885.

den Brennpunkt des Kölbchens, so wurde es sogleich entzündet, während ein Stück platinirter Platinfolie in diesem Brennpunkte hellroth-, ja weissglühend wird.

Die auf der Platinplatte concentrirten ultrarothen Wärmestrahlen werden demnach in leuchtende Strahlen, also in Strahlen geringerer Wellenlänge verwandelt. Diese Erscheinung ist offenbar analog jener der Fluorescenz, wo ultraviolette Strahlen durch Auffallen auf gewisse Substanzen in sichtbare Strahlen, also solche grösserer Wellenlänge umgewandelt werden. In beiden Fällen haben wir es mit einer Verschiebung aus Regionen ausserhalb des sichtbaren Spectrums in die Regionen des letzteren zu thun. Tyndall hat daher für die in Rede stehende Erscheinung den analogen Namen Calorescenz vorgeschlagen.

162 **Ungleichheit des Absorptions- und Diffusionsvermögens für die Strahlen verschiedener Wärmequellen.** Da die unvollkommen diathermanen Körper bald die Wärmestrahlen der einen, bald die der anderen Wärmefarbe vorzugsweise absorbiren, so fragt es sich, ob nicht auch bei den athermanen Körpern etwas Aehnliches stattfindet, d. h. ob die athermanen Körper die Wärmestrahlen aller Arten mit gleicher Leichtigkeit absorbiren oder nicht?

Um diese Frage zu beantworten, stellte Melloni folgende Versuche an: Aus einer und derselben Kupfertafel wurden eine Anzahl Scheiben geschnitten, deren Durchmesser nur wenig grösser war, als der Durchmesser der äusseren Oeffnung des an die thermoelektrische Säule angesetzten conischen Reflectors; alle diese Scheiben wurden auf der einen Seite durch Russ geschwärzt, auf der anderen Seite aber mit einem gleichmässigen Anstriche der zu prüfenden Substanz versehen; diese Scheiben wurden nun nach einander dicht vor die Oeffnung des conischen Reflectors gebracht, indem die geschwärzte Seite der Säule, die andere aber der Wärmequelle zugekehrt war. Durch die an der Vorderseite absorbirten Wärmestrahlen wurde die Platte erwärmt und sandte in Folge dessen auf der anderen Seite Wärmestrahlen nach der Säule. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche.

Name der Körper	Glühendes Platin	Kupfer von 400°	Kupfer von 100°
Kienruss	100	100	100
Bleiweiss	56	89	100
Hausenblase	54	64	91
Tusche	95	87	85
Gummilack	47	70	72
Blanke Metallfläche	13,5	13	13

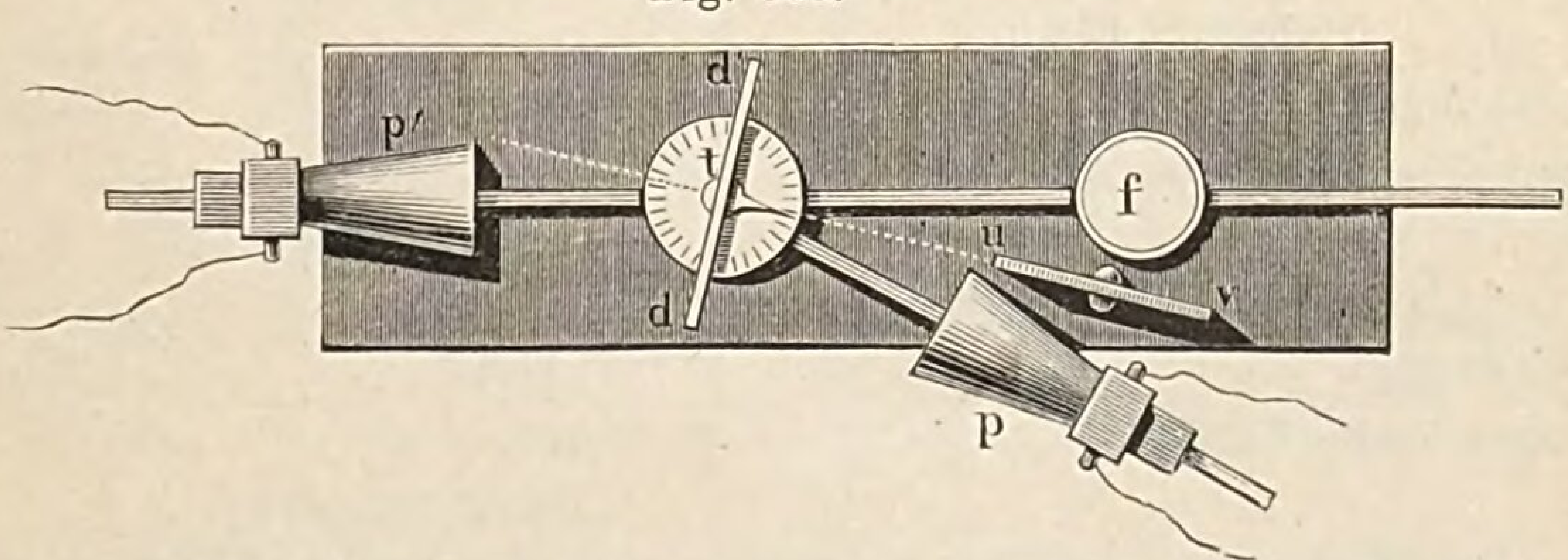
Es ist hier das Absorptionsvermögen des Kienrusses mit 100 bezeichnet und damit das Absorptionsvermögen der anderen Körper verglichen worden, indem man einmal eine auf beiden Seiten berusste Scheibe und darauf die nur auf der einen Seite berusste, auf der anderen mit dem zu untersuchenden Körper überstrichene vor die Säule setzte. Man sieht aus dieser Tabelle, dass das Bleiweiss bei Weitem weniger Wärmestrahlen absorbirt als der Kienruss, wenn das glühende Platin als Wärmequelle dient; die von dem auf 400° erwärmten Kupferbleche ausgehenden Strahlen werden schon vollständiger von Bleiweiss absorbirt; die Wärmestrahlen endlich, welche von der nur auf 100° erwärmten Wärmequelle ausgehen, werden durch das Bleiweiss ebenso vollständig absorbirt als vom Kienruss.

Die Tusche zeigt ein umgekehrtes Verhalten; sie absorbirt die Strahlen, welche von einer Wärmequelle von geringer Temperatur herkommen, weniger gut als die vom glühenden Platin ausgesandten.

Das Bleiweiss absorbirt also vorzugsweise die weniger brechbaren Wärmestrahlen, die Tusche hingegen die brechbareren.

Der Kienruss absorbirt unter allen bekannten Körpern die Wärmestrahlen am vollständigsten; es folgt aber daraus doch noch nicht, dass er wirklich die Wärmestrahlen aller Wärmequellen in gleichem Verhältnisse absorbirt. Die vollständige Kenntniss der Art und Weise, wie der Kienruss die verschiedenen Wärmestrahlen absorbirt, ist aber von der höchsten Wichtigkeit, weil alle Thermoskope, welche man zur Untersuchung der strahlenden Wärme anwendet, mit Russ überzogen

Fig. 333.



sind. Bei allen Untersuchungen mit der Thermosäule wurde stillschweigend angenommen, dass der Kienruss alle Wärmestrahlen gleichförmig absorbire, und alle aus den Beobachtungen mit diesem Instrumente gezogenen Folgerungen würden falsch sein, wenn die Voraussetzung unwahr wäre; Melloni hat die Richtigkeit dieser Voraussetzung durch folgende Versuche bewiesen.

Es sei dd', Fig. 333, die Horizontalprojection einer auf beiden Seiten berussten Scheibe von Kupferblech, welche 15 bis 20 cm Durchmesser hat. Vor der Scheibe dd' ist ein Metallschirm uv aufgestellt, welcher die Thermosäule in p vor der directen Wirkung der von der Wärmequelle bei f ausgehenden Strahlen schützt. Die Thermosäule

ist am Ende eines horizontalen Stabes befestigt, welcher um die Axe *t* drehbar ist, so dass man die Thermosäule leicht von *p* nach *p'* und wieder zurückbringen kann. Der Winkel, welchen die Axe der Thermosäule mit der Ebene von *dd'* macht, ist in beiden Lagen derselbe, d. h. es ist Winkel *ptd* gleich Winkel *p'td*. Zuerst wurde nun die Säule in die Lage *p'* gebracht; die Scheibe *dd'* erwärmt sich durch die von *f* ausgehenden und auf der Vorderseite von *dd'* absorbirten Strahlen, und in Folge dieser Erwärmung sandte dann die hintere Seite der Scheibe selbst Wärmestrahlen nach der Thermosäule. Man rückte die Wärmequelle so, dass das Maximum der Wirkung auf die Thermosäule in *p'* eine Ablenkung von ungefähr 12° hervorbrachte. Nun wurde die Säule nach *p* gebracht; jetzt musste die Ablenkung grösser sein, denn die vordere Fläche sandte nicht allein Wärmestrahlen in Folge der Erwärmung der Scheibe aus, sondern sie zerstreute auch einen Theil der von *f* kommenden Wärmestrahlen. Diese Versuche gaben folgende Resultate:

	Wirkungen der	
	hinteren Fläche	vorderen Fläche
Metall von 400°		
Ablenkungen	12,36°	14,58°
Entsprechende Kräfte	100	118
Glühendes Platin		
Ablenkungen	12,26°	14,35°
Entsprechende Kräfte	100	117
Locatelli'sche Lampe		
Ablenkungen	11,83°	14,08°
Entsprechende Kräfte	100	117

Die Wirkungen, welche die hintere und die vordere Fläche hervorbringen, stehen also stets in demselben Verhältnisse, in dem Verhältnisse von 100 zu 118, welche Wärmequelle man auch anwenden mag. Auf der Vorderfläche findet also eine schwache Diffusion statt, aber das Verhältniss zwischen Diffusion und Absorption ist stets dasselbe; der Kienruss hat also in der That für Wärmestrahlen aus allen Quellen gleiches Absorptionsvermögen.

Da der Kienruss alle Wärmestrahlen fast ganz absorbirt, so ist er so zu sagen schwarz für die Wärmestrahlen wie für die Lichtstrahlen.

Nun drängt sich die interessante Frage auf, ob es Körper giebt, welche alle Wärmestrahlen gleich gut zerstreuen, also Körper, welche

für die Wärmestrahlen das sind, was ein weisser Körper für das Licht ist. Solche wärmeweissen Körper sind nun die Metalle; denn aus der Tabelle auf S. 664 sehen wir, dass sie die Wärmestrahlen aller Arten in gleichem Maasse absorbiren, folglich müssen sie auch alle Wärmestrahlen in gleichem Maasse zerstreuen.

Aus der auf S. 664 angeführten Tabelle ersieht man ferner, dass das Bleiweiss nicht alle Wärmearten gleich gut absorbirt, und daraus folgt dann, dass auch sein Diffusionsvermögen für die Wärmestrahlen verschiedener Wärmequellen sehr ungleich sein müsse. Melloni hat dies auch durch den Versuch direct bewiesen, indem er statt der oben besprochenen dünnen Metallscheibe dd' eine solche anwandte, welche nur auf der Rückseite geschwärzt, auf der Vorderseite aber mit Bleiweiss angestrichen war. Wenn sich nun die thermoelektrische Säule in p' befand, so wurde sie nur durch die von der Scheibe in Folge ihrer Erwärmung ausgestrahlten Wärme afficirt; befand sich aber die Säule in p, so wirkten ausserdem auch noch die an der Vorderfläche zerstreuten Strahlen auf dieselbe. Die Resultate dieser Versuche waren folgende:

	Wirkungen der	
	hinteren schwarzen Fläche	vorderen weissen Fläche
Metall von 400°		
Ablenkungen	11,51°	15,96°
Kräfte	93	129
Glühendes Platin		
Ablenkungen	10,32°	18,68°
Kräfte	84	152
Locatelli's Lampe		
Ablenkungen	8,13°	21,05°
Kräfte	69	181

Es sind also

die Austrahlungen der Hinterfläche	93	84	69
die entsprechenden Ausstrahlungen der Vorderfläche	129	152	181
das Verhältniss beider	$^{10}/_{14}$	$^{10}/_{18}$	$^{10}/_{26}$

Die weisse Fläche hat also nicht gleiches Absorptions- und Diffusionsvermögen für alle Wärmearten. Die Strahlen des auf 400° erhitzten Metalles werden von derselben fast ebenso gut absorbirt als von

der schwarzen; eine stärkere Diffusion und eine geringere Absorption erleiden die Strahlen des glühenden Platins, und dieses Verhältniss ändert sich noch mehr für die Locatelli'sche Lampe. Die weisse Fläche verhält sich demnach gegen die Wärmestrahlen wie eine farbige gegen das Licht; sie zerstreut nämlich Strahlen gewisser Wärmefarben, während sie andere Wärmestrahlen nicht zerstreut, sondern absorbirt.

Wenn nun aber irgend eine rauhe Oberfläche gewisse Strahlenarten in stärkerem Verhältniss absorbirt als andere, so ist klar, dass die von ihr diffundirten Strahlen im Allgemeinen in anderer Weise zusammengesetzt sein werden als die auffallenden, dass also die Beschaffenheit der diffusen Wärme von der ursprünglichen verschieden ist. Knoblauch[1]) hat dies durch zahlreiche Versuche dargethan. So liess z. B. eine rothe Glasplatte 50 Proc. der direct von einer Argand'schen Lampe kommenden Strahlen durch, während dasselbe Glas 60 Proc. derjenigen Strahlen durchliess, welche, von der Argand'schen Lampe kommend, von einer Bleiweissfläche diffundirt worden waren.

Um den Effect der diffundirten Strahlen rein zu erhalten und die Mitwirkung von Strahlen auszuschliessen, welche von einer Erwärmung der diffundirenden Oberfläche herrühren könnte, waren die zu prüfenden Substanzen auf metallene Hohlwürfel aufgetragen, welche Wasser von der Temperatur der Umgebung enthielten. Die zu vergleichenden Flächen befanden sich auf verschiedenen Würfeln, um einen und denselben nicht zu lange den Wärmestrahlen auszusetzen. Ueberdies wurde jede Beobachtung möglichst beschleunigt.

Die folgende Tabelle enthält einen Theil der Resultate, die Knoblauch, mit Sonnenstrahlen experimentirend, erhalten hat. Die in dieser Tabelle enthaltenen Zahlen geben an, wie viel Procent der unreflectirten Strahlen und wie viel Procent der von verschiedenen Oberflächen diffundirten Strahlen von denjenigen diathermanen Körpern durchgelassen werden, welche in der ersten Verticalreihe aufgezählt sind.

Diathermane Körper	Unreflectirte Wärmestrahlen	Wärmestrahlen diffundirt von			
		Platin	Gyps	Carmin	weissem Sammet
Rothes Glas	38	36	48	56	48
Grünes Glas	11	12	20	14	20
Farbloses Glas	62	61	89	89	89
Alaun	54	51	69	69	69
Kalkspath	62	60	89	89	89

[1]) Pogg. Ann., Bd. 109 und 71.

In gleicher Weise mit Wärmestrahlen experimentirend, welche von einer Argand'schen Lampe (ohne Glascylinder) ausgegangen waren, erhielt er folgende Resultate:

Diathermane Körper	Unreflectirte Wärmestrahlen	Wärmestrahlen diffundirt von		
		Bleiweiss	Carmin	Chromgelb
Rothes Glas	50	60	64	60
Alaun	26	31	37	31
Kalkspath	60	80	89	80

Diathermane Körper	Unreflectirte Wärmestrahlen	Wärmestrahlen diffundirt von		
		Silber	Platin	Eisen
Rothes Glas	59	60	60	60
Alaun	38	38	38	38
Kalkspath	60	60	60	60

Man sieht zunächst aus diesen Tabellen, dass die von rauhen Metallflächen diffundirten Strahlen fast ganz in demselben Verhältniss von den genannten diathermanen Körpern durchgelassen werden, wie die directen Strahlen der Sonne oder der Argand'schen Lampe, dass also die von Metallflächen diffundirten Wärmestrahlen die gleiche Zusammensetzung haben, wie die auffallenden, dass also die Metallflächen die Wärmestrahlen verschiedener Wellenlängen gleich gut diffundiren oder, mit anderen Worten, dass rauhe Metallflächen für Wärmestrahlen dasselbe sind, wie weisse Körper für das Licht.

Anders verhält es sich mit den übrigen der oben genannten diffundirenden Oberflächen, welche sich in Beziehung auf Wärmestrahlen ebenso verhalten, wie farbige Körper in Beziehung auf Licht. Diese Oberflächen absorbiren die Wärmestrahlen gewisser Wärmequellen stärker als andere, weshalb die von ihnen diffundirten Wärmestrahlen in anderer Weise zusammengesetzt sein müssen als die auffallenden.

Dieselbe diffundirende Oberfläche wirkt aber, wie leicht begreiflich ist, nicht gleich modificirend auf Wärmestrahlen verschiedener Quellen.

So ergab sich z. B., dass rothes Glas 25 Proc., Alaun 15 Proc., Kalkspath 26 Proc. der Strahlen durchlässt, welche von einem auf 80^0

erwärmten Eisenblech herkommen, mögen dieselben nun direct auf die diathermane Platte fallen oder erst von einer mit Carmin angestrichenen Fläche diffundirt worden sein. Hier fällt also die Verschiedenheit zwischen den directen und den diffundirten Strahlen ganz weg. Gleiches ergiebt sich für diese Wärmequelle auch bei Anwendung anderer diffundirender Oberflächen.

Dies Resultat zeigt, dass unter den Strahlen, welche das auf 80° erwärmte Eisenblech aussendet, diejenigen fehlen, welche vorzugsweise von den verschiedenen diffundirenden Oberflächen absorbirt werden.

Eine sehr ausführliche Untersuchung über die diffuse Reflexion ist von Angström [1]) angestellt worden, wobei die Beziehungen zwischen dem Einfallswinkel und der Intensität der nach verschiedenen Richtungen diffundirten Strahlen ermittelt wurden. Angström fand, dass Magnesiumoxyd, kohlensaure Magnesia, Kreide, Alaun-, Steinsalzpulver, Zinnober, Bleichromat und Baryumsulfat ausschliesslich nur diffuse Reflexion zeigen, also als vollkommen matt zu bezeichnen sind.

Dagegen zeigen Zinkoxyd, gegossener und geschliffener Gyps, Schwefelblumen, Papier, geschliffenes Eisen und Kupfer sowohl diffuse als auch zugleich regelmässige Reflexion.

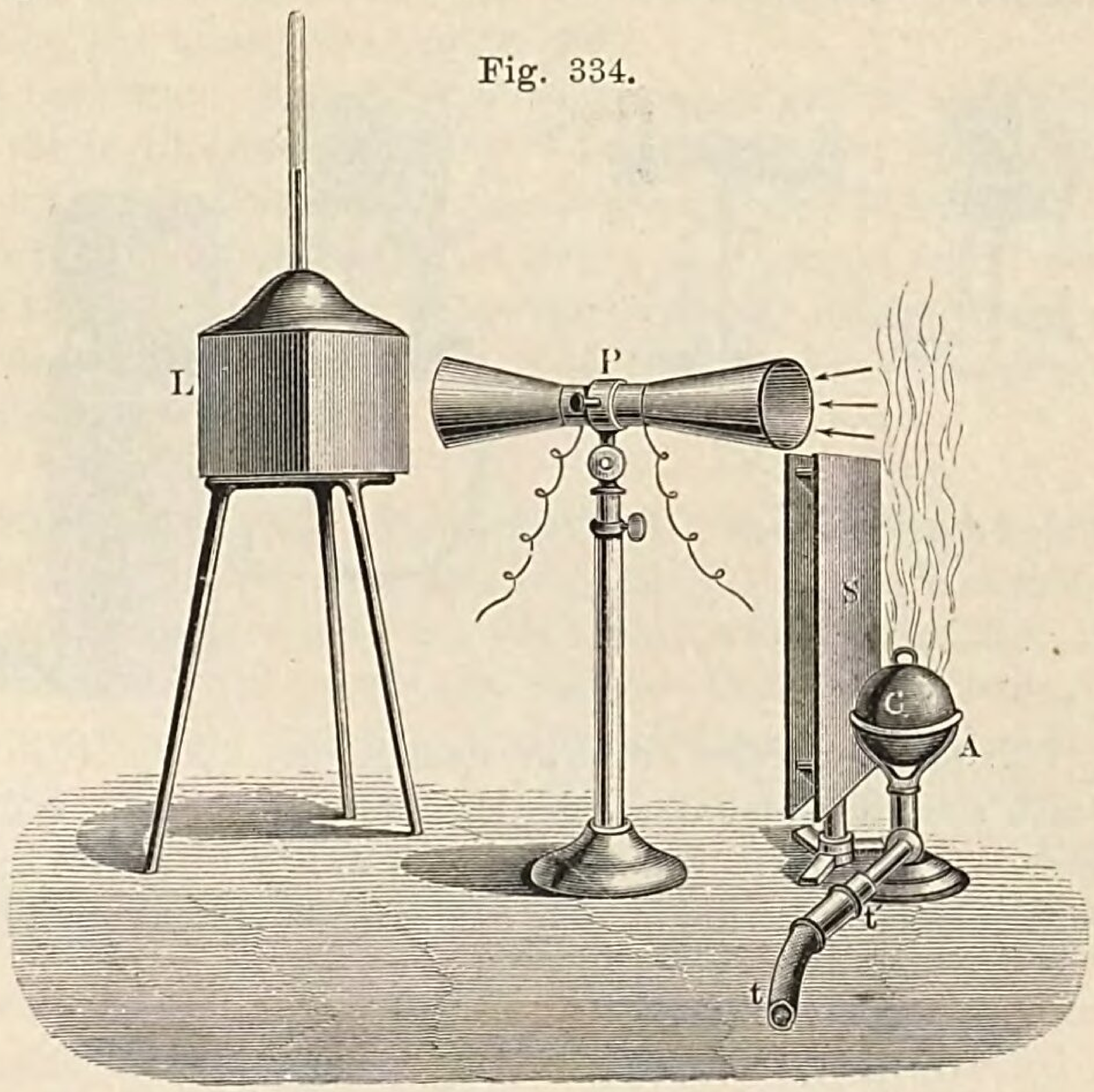
Bezüglich der ziemlich complicirten mathematischen Gesetze, welche Angström über die diffuse Reflexion der vollkommen matten Flächen aufgestellt hat, verweisen wir auf die citirte Originalabhandlung.

163 **Das thermische Strahlungsvermögen der Gase.** Da das thermische Absorptionsvermögen der Körper ihrem Strahlungsvermögen vollkommen parallel läuft, so müssen diejenigen Gase, welche stark absorbirend auf die dunklen Wärmestrahlen wirken, auch ein starkes Strahlungsvermögen besitzen. Tyndall hat dies in folgender Weise nachgewiesen. Vor der mit zwei conischen Reflectoren versehenen Thermosäule P, Fig. 334, wird auf der einen Seite ein Argand'scher Brenner aufgestellt, auf welchen eine nicht ganz bis zur Rothglühhitze erwärmte Metallkugel aufgelegt wird. Um die Strahlung dieser Kugel von der Thermosäule abzuhalten, dient der doppelte Schirm S. Wenn kein Gas aus dem Gasometer ausströmt, so steigt von der heissen Kugel nur erhitzte Luft auf, welche nur ein schwaches Strahlungsvermögen besitzt und deren geringe Wirkung auf die Säule man durch einen Leslie'schen Würfel neutralisiren kann, welcher Wasser enthält, welches nur wenig wärmer ist als die Umgebung. Lässt man aber, nachdem auf diese Weise die Galvanometernadel auf 0° gebracht worden ist, ein stark absorbirendes Gas aus einem Gasometer durch das Kautschukrohr tt' und den Argand'schen Brenner ausströmen, so dass dasselbe an der heissen Kugel erhitzt vor dem Schirm S aufsteigt, so wird es in der Richtung der kleinen Pfeile

[1]) Angström, Wiedem. Ann. 26, 253, 1885.

gegen die Thermosäule strahlen und eine mehr oder minder grosse Ablenkung des Galvanometers bewirken. In der zweiten Columne der

Fig. 334.



folgenden Tabelle ist angegeben, wie gross die Ablenkung war, wenn das in der ersten Columne genannte Gas aus dem Brenner aufstieg.

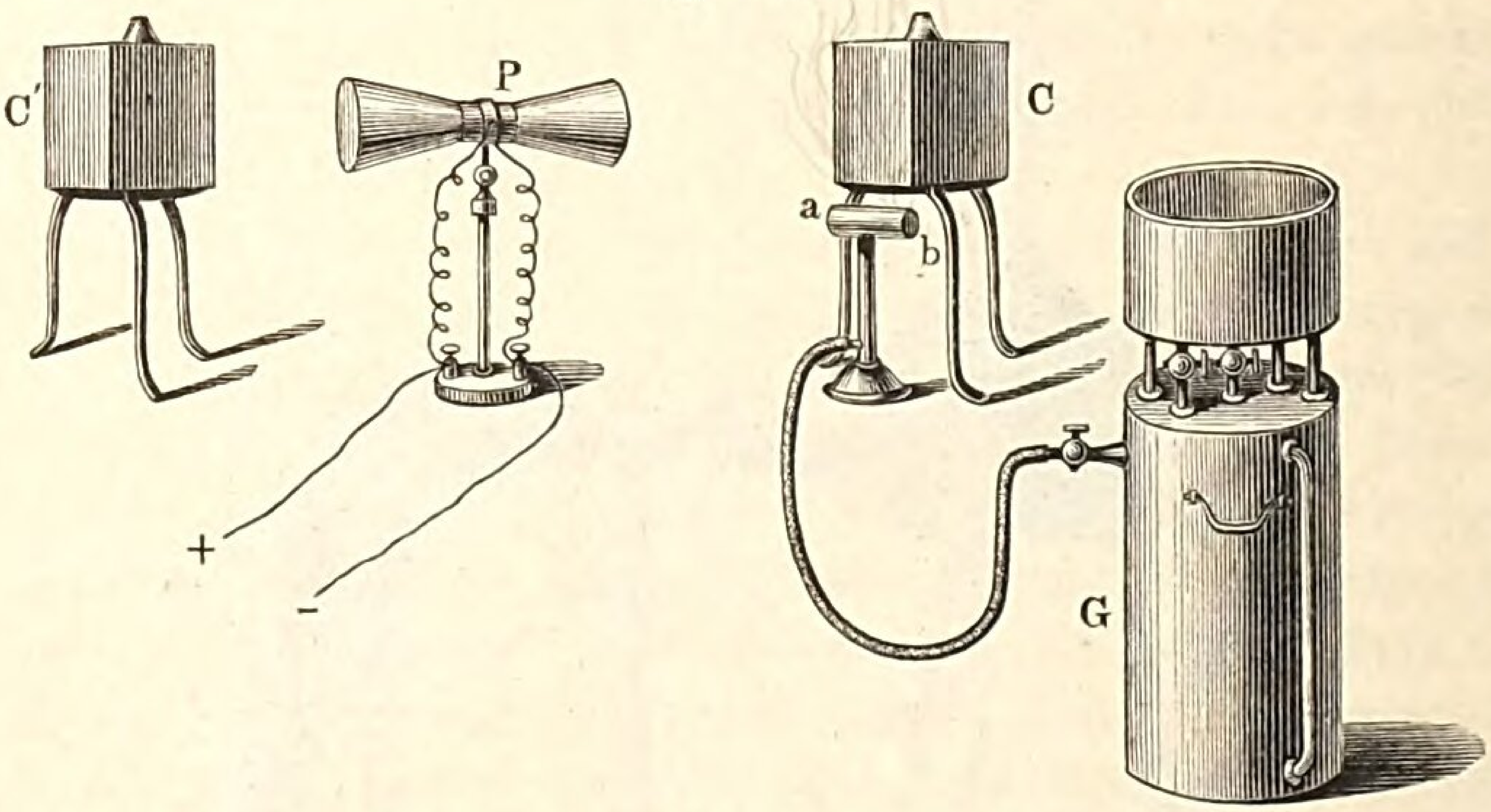
Luft	unmerklich
Kohlenoxydgas	12^0
Kohlensäure	18
Stickoxydulgas	29
Oelbildendes Gas	53

Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff verhalten sich wie atmosphärische Luft.

Eine andere Methode, das Strahlungsvermögen der Gase nachzuweisen, ist folgende: Auf jeder Seite der Thermosäule *P*, Fig. 335 (a. f. S.), wird ein mit kochendem Wasser gefüllter Leslie'scher Würfel so aufgestellt, dass jeder derselben eine blank polirte, also schlecht strahlende Fläche der Thermosäule zukehrt. Vor dem Würfel *C* ist aber ein Metallrohr *ab* aufgestellt, welches oben mit einem Schlitz versehen ist, aus welchem Gas aufwärts ausströmt, wenn dasselbe aus dem Gasometer *G* durch einen Kautschukschlauch in *ab* einströmt. Sobald ein Strom irgend eines der stark absorbirenden Gase, etwa Leuchtgas, an der blanken, warmen Fläche vorbeiströmt, wird ihr Ausstrahlungsvermögen bedeutend erhöht, gleichsam als hätte man sie mit einer Firnissschicht überzogen.

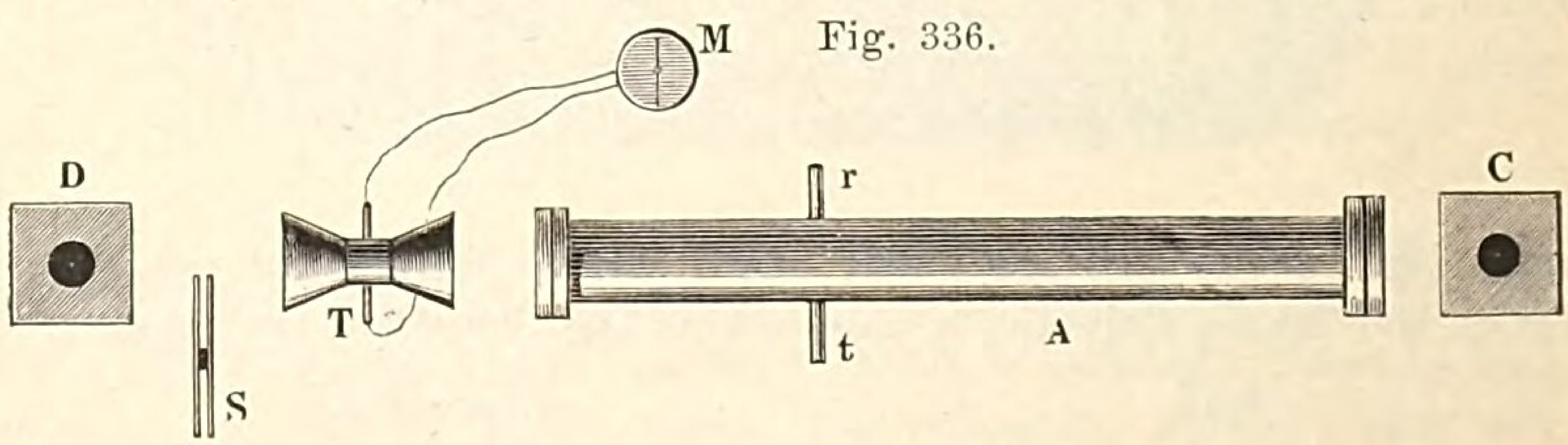
Tyndall hat das starke Strahlungsvermögen gewisser Gase und Dämpfe noch auf eine dritte Art nachgewiesen. Die Wärmequellen *C*

Fig. 335.



und *D*, Fig. 336, wurden entfernt und in die Röhre *A* so viel von einem stark absorbirenden Gase oder Dampfe eingelassen, bis die Spannkraft desselben 13 mm betrug. Liess man nun getrocknete Luft in die Röhre einströmen, so erfolgte eine bedeutende Ablenkung der Multi-

Fig. 336.



plicatornadel, welche eine Erwärmung des Gases andeutete. — Nach und nach ging nun die Nadel wieder auf 0° zurück. War dies erfolgt, so wurde die Röhre *A* mittelst der Luftpumpe evacuirt und nun erfolgte ein Ausschlag der Nadel nach der entgegengesetzten Seite.

Tyndall bezeichnet mit dem Namen der dynamischen Strahlung und der dynamischen Absorption die Wirkungen, welche der durch Einströmen von Luft erwärmte und der durch Evacuiren erkaltete Dampf auf den Thermomultiplicator ausübt.

Die Ablenkungen der Multiplicatornadel, welche durch die dynamische Strahlung und Absorption bei der obigen Verfahrungsweise bewirkt wurden, hatten verschiedene Werthe für verschiedene Dämpfe, und zwar für

	Strahlung	Absorption
Schwefelkohlenstoff	14°	6°
Benzol	30	14
Alkohol	50	27,5
Schwefeläther	64	34
Essigäther	70	43

Man sieht, dass das dynamische Strahlungsvermögen derjenigen Dämpfe das bedeutendste ist, welche am kräftigsten absorbirend auf die dunklen Wärmestrahlen wirken.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist folgende: Die durch die Luft bei ihrem Eintreten erzeugte Wärme theilt sich dem Dampfe mit, welcher dadurch temporär eine Quelle strahlender Wärme wird. Das Umgekehrte findet statt, wenn die Röhre ausgepumpt wird; der Dampf wird abgekühlt, seine grosse Absorptionswirkung auf die Wärme, welche von der der Röhre zugewendeten Seite der Thermosäule ausgestrahlt wird, bewirkt eine Erkaltung derselben.

Interferenz und Polarisation der Wärmestrahlen. 164

Wenn die dunklen Wärmestrahlen wirklich (von der Wellenlänge abgesehen) derselben Art sind, wie die Lichtstrahlen, so müssen sie auch die Erscheinungen der Interferenz und der Polarisation zeigen, durch welche letztere dann auch die transversale Richtung der Schwingungen erwiesen ist. Die Interferenz der Wärmestrahlen wurde von Fizeau und Foucault nach verschiedenen Methoden, sowohl mittelst Fresnel'scher Spiegel, als durch Doppelbrechung und durch Beugung nachgewiesen. Fizeau gelang es auf diesem Wege zuerst, die Wellenlänge ultrarother Strahlen zu messen. Knoblauch beobachtete dann Interferenz durch die Gitterspectren, durch Doppelprisma, durch Newton'sche Ringe u. s. w. Ueber das Gitterspectrum der strahlenden Wärme der Sonne von Langley haben wir schon oben berichtet. Neuere Untersuchungen von Paschen und v. Dubois und Rubens haben jedoch ergeben, dass die Wellenlängen der mit dem Bolometer noch beobachtbaren Wärmestrahlen schon so gross sind, dass sie gegen die Gitterbreite der feineren Gitter nicht als sehr klein anzusehen sind, in Folge dessen die bisherige Gittertheorie auf dieselben nicht mehr streng angewendet werden kann.

Melloni hat die Polarisation der strahlenden Wärme durch folgenden Versuch nachgewiesen. An jedem Ende einer metallenen Röhre war ein Ring drehbar, welcher eine Säule von 8 bis 10 ganz dünnen Glimmerblättchen trug, die so auf einander gelegt waren, dass die Ebene der optischen Axen für alle diese Blättchen dieselbe Lage hatte; vor dieser Röhre befand sich eine Steinsalzlinse, in deren Brennpunkte die Wärmequelle aufgestellt war, so dass ein Bündel paralleler Wärmestrahlen auf die erste Glimmersäule fiel; auf der anderen Seite der Röhre war die thermoelektrische Säule aufgestellt. Je nachdem die Ringe mit den Glimmersäulen um die Axe der Röhre gedreht wurden, konnte man die Glimmersäulen nach Belieben so stellen, dass ihre Polarisationsebenen parallel waren, oder dass sie sich rechtwinklig kreuzten. Ausserdem war aber noch die Einrichtung getroffen, dass man die Neigung der Glimmersäule gegen die Axe der Röhre ändern konnte.

Die Wärmemenge, welche durch die beiden Glimmersäulen hindurchgeht, ist nun sehr ungleich, je nachdem die Polarisationsebenen der beiden Glimmersäulen parallel oder gekreuzt sind, wie man dies aus folgender Tabelle ersieht, welche die Resultate einer der zahlreichen von Melloni über die Polarisation der strahlenden Wärme angestellten Versuchsreihen enthält. Jede der beiden Glimmersäulen war bei dieser Versuchsreihe aus 20 Glimmerblättchen zusammengesetzt.

Neigung der Säulen gegen die Richtung der durchgehenden Strahlen	Ablenkende Kraft der durchgelassenen Wärmestrahlen für	
	parallele Säulen	gekreuzte Säulen
45°	26,5	14,9
43	28,5	14,3
41	30,2	13,3
39	31,9	12,2
37	32,5	10,8
35	32,9	9,3
33	32,8	7,8
31	30,8	6,1
29	28,0	4,6
27	24,3	3,3
25	19,9	2,1
23	15	1,4

Wenn die Säulen gekreuzt sind, lassen sie also in der That weniger Wärmestrahlen durch, als wenn sie parallel sind, und zwar wächst der Unterschied um so mehr, je mehr sich die Ebene der Glimmerblättchen der Richtung der durchgehenden Wärmestrahlen nähert; die Glimmersäulen polarisiren also die Wärmestrahlen durch Brechung um so vollständiger, je schräger sie hindurchgehen.

Forbes, welcher die ersten Versuche über die Polarisation der strahlenden Wärme angestellt hatte, glaubte aus seinen Beobachtungen den Schluss ziehen zu müssen, dass die Wärmestrahlen verschiedener Wärmequellen ungleich polarisirbar seien, was nach Melloni's Versuchen durchaus nicht der Fall ist.

Auch durch Turmalinplatten lassen sich die Wärmestrahlen polarisiren. Ferner zeigt ein zwischen die beiden Glimmersäulen gebrachtes Glimmerblättchen die Erscheinung der Depolarisation der Wärmestrahlen ganz in der Art, wie eine doppeltbrechende Krystallplatte, welche, zwischen die gekreuzten Spiegel des Polarisationsapparates gebracht, das Gesichtsfeld wieder hell machen kann; daraus geht dann hervor, dass die strahlende Wärme auch der doppelten Brechung fähig ist.

Die elliptische Polarisation durch Reflexion wurde von Knoblauch ausführlich untersucht und das Axenverhältniss der Ellipsen bestimmt; die Polarisation durch Kalkspath wurde von Forbes 1838, die Doppelbrechung von Knoblauch 1847, die Erscheinungen von dünnen Krystallplatten zwischen Nicols von Forbes 1848, die Drehung der Polarisationsebene im Quarz, in Terpentinöl und Zuckerlösung von Desains 1866, endlich die elektromagnetische Drehung nach Faraday und Wartmann 1846 zuerst nachgewiesen und von späteren Beobachtern bestätigt. Wir würden die Grenzen dieses Lehrbuches überschreiten, wenn wir darauf näher eingehen wollten.

Emissions- und Absorptionsvermögen, Kirchhoff's 165
Gesetz, Prevost's Theorie des Wärmeaustausches. Nachdem wir in dem Vorausgegangenen uns mit den wichtigsten Thatsachen in Bezug auf die Wärmestrahlung bekannt gemacht haben, können wir jetzt an die schärfere Fassung der gewonnenen Begriffe schreiten.

Totales, absolutes Emissionsvermögen. Denken wir uns einen Körper von der absoluten Temperatur T in einen vollkommen leeren Raum gebracht, dessen Hülle innen vollkommen geschwärzt ist und dauernd auf dem absoluten Nullpunkte der Temperatur gehalten wird, so wird derselbe pro Secunde und pro Quadratcentimeter Oberfläche eine gewisse Menge Energie E in Form von Wärme- und vielleicht auch Lichtstrahlen abgeben, dagegen keine Wärme von aussen empfangen. Diese Energiemenge E nennen wir sein totales, absolutes Emissionsvermögen für die Temperatur T. Dasselbe ist nicht direct experimentell bestimmbar, da wir ja diese Bedingungen nicht herstellen können. Denken wir uns überdies die Temperatur $T = 1^0$ über dem absoluten Nullpunkte und wäre die dann pro Secunde und Quadratcentimeter ausgestrahlte Energie $= e$, so heissen wir diese den totalen absoluten Emissionscoëfficienten.

Beschränken wir uns auf denjenigen Bruchtheil der ausgesandten Strahlen, deren Wellenlänge zwischen gewissen Grenzen liegt, so erhalten wir das absolute Emissionsvermögen für diese Strahlensorte.

Fallen die Strahlen auf einen Körper, so wird im Allgemeinen ein Theil der Energie reflectirt, ein Theil durchgelassen, ein Theil absorbirt.

Das Verhältniss zwischen diesem absorbirten Antheile der Energie zu dem aufgefallenen Theile heisst sein Absorptionsvermögen, wobei wir wiederum zwischen dem totalen Absorptionsvermögen A und dem partiellen a für eine bestimmte Strahlensorte unterscheiden. Das Absorptionsvermögen ist daher im Allgemeinen durch einen echten Bruch gegeben. Ein Körper, der, wie es beim Russ mit einer gewissen Annäherung der Fall ist, alle aufgestrahlte Energie absorbirt, hat das

Absorptionsvermögen 1, wir heissen ihn einen vollkommen schwarzen Körper.

Nach einem bereits in der Optik mitgetheilten, von Kirchhoff[1]) aufgestellten und von Magnus u. A. bestätigten Gesetze ist nun $\frac{e}{a} = \varepsilon$ für alle Körper bei derselben Temperatur gleich gross. Das will also sagen, je mehr ein Körper Strahlen einer gewissen Art aussendet, desto mehr kann er von denselben Strahlen absorbiren. Demnach hat der vollkommen schwarze Körper auch das grösste Emissionsvermögen. Die Constante ε ist von der Temperatur und von der Wellenlänge abhängig. So lange die Temperatur unter 525° C. bleibt, ist ε für die sichtbaren Strahlen verschwindend klein. Bei der genannten Temperatur beginnen die Körper bereits einige Lichtstrahlen auszusenden, welche aber nicht, wie man früher annahm, dem äussersten rothen Ende des Spectrums, sondern eher einer grünlichgrauen Farbe angehören. Bis zu etwa 1000° sind aber die Strahlen der rothen Region vorherrschend, von dort an beginnt die Gelbgluth, bei 1200° die Weissgluth, indem alle Strahlen des sichtbaren Spectrums betheiligt sind. Für jede Temperatur besitzt eine andere Wellenlänge das Maximum der Emission. Diese Wellenlänge scheint dabei stets nahe umgekehrt proportional der absoluten Temperatur zu sein, folglich ist die Schwingungszahl der am meisten ausgesendeten Wellen nahe proportional der absoluten Temperatur des glühenden Körpers. Auch ist, wie Clausius berechnet und Quintus Icilius bestätigt hat, der Brechungscoëfficient des Mediums, in welchem die Ausstrahlung geschieht, von Einfluss auf die Grösse ε[2]).

Wenn ein Körper K von der Temperatur T einem Körper K' von der niedrigeren Temperatur T_1 gegenübersteht, so ist der Wärmeverlust von K desto geringer, je geringer die Differenz der Temperaturen $T - T_1$ ist.

Das kommt aber nicht daher, weil jetzt der Körper K weniger Wärme ausstrahlt, denn diese Ausstrahlung kann durch den zweiten Körper, der ausser jedem Zusammenhange mit dem ersten steht, nicht beeinflusst werden; sondern dies erklärt sich nach der von Prevost aufgestellten Anschauung dadurch, dass der zweite Körper K' ebenfalls eine gewisse Menge Wärme zurückstrahlt. Der Wärmeverlust ist demnach durch die Differenz der gegenseitig zugestrahlten Wärmen gegeben. Befindet sich demnach ein Körper K im Inneren einer evacuirten Hohlkugel, so werden die gegenseitigen Strahlungen erst dann ins Gleichgewicht kommen, wenn Körper und Hülle die gleiche Temperatur angenommen haben, was die Erfahrung bestätigt. Ersetzt

[1]) Pogg. Ann. 109, 275, 1860.

[2]) Die Werthe ε verhalten sich nämlich wie die Quadrate der Brechungscoëfficienten.

man nun den Körper durch einen beliebigen anderen von gleicher Temperatur, so bleibt das Gleichgewicht fortbestehen, es muss also auch das Verhältniss zwischen der Emission und der Absorption dasselbe sein.

Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Temperatur und von der Wellenlänge. Erkaltungsgesetz von Newton, Dulong und Stefan. 166 Newton hat zuerst den Satz aufgestellt, dass die in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit ausgestrahlte Wärmemenge proportional sei dem Ueberschuss der Temperatur des wärmeren Körpers über der Temperatur des kälteren, der ihn umgiebt. Sind also die Temperaturen der beiden Körper t und t', die Zeit z, so wäre der Wärmeverlust durch Strahlung

$$v = kz\,(t' - t),$$

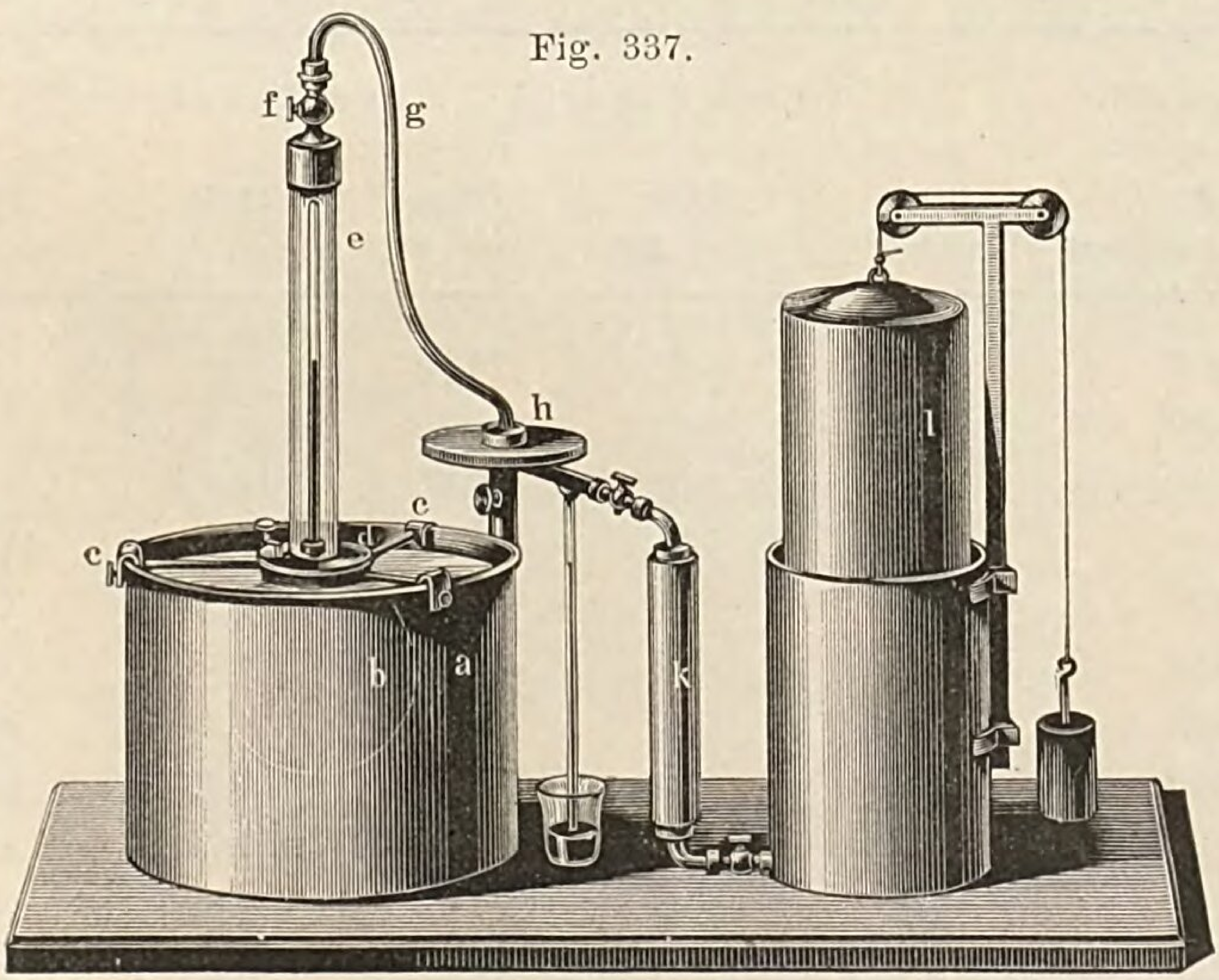
wo k eine von der Natur der Körper abhängige Constante bedeutet.

Dieses Gesetz gilt angenähert für mässig grosse Temperaturdifferenzen. Werden dieselben grösser als etwa 40°, so gilt es durchaus nicht mehr. Die Verluste q wachsen rascher als die Differenz $t' - t$.

Dulong und Petit haben 1818 in einer preisgekrönten Arbeit ein anderes Gesetz mitgetheilt, welches lange als eine definitive Lösung der Frage angesehen wurde.

Der Apparat, den sie zu ihren Versuchen anwandten, ist in Fig. 337 abgebildet; das kupferne Gefäss a ist mit Wasser angefüllt, welches

Fig. 337.



durch fortwährende Bewegung und Erneuerung auf constanter Temperatur erhalten wird; b ist ein Ballon von Kupfer, welcher 30 cm Durchmesser hat und innen geschwärzt ist; er ist in das Wasserbad ein-

gesenkt und durch die Träger *c* gehalten. Auf den breiten wohl abgeschliffenen Rand des Ballons wird eine vollkommen ebene Platte *d* von dickem Glase aufgesetzt, auf welche dann eine weite Glasröhre ganz so aufgesetzt wird, wie eine Glasglocke auf den Teller der Luftpumpe. Diese Röhre ist oben mit einem Hahn *f* versehen und durch die Bleiröhre *g* mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt, von welcher in unserer Figur der Teller *h* gezeichnet ist. Das Rohr *k* ist mit Chlorcalcium gefüllt, welches dazu dient, das aus dem Gasometer *l* kommende Gas zu trocknen, wenn man Versuche über das Erkalten in verschiedenen Gasen anstellen will. Die Körper, welche man in diesem Apparate erkalten lässt, sind grosse Thermometer mit kugelförmigem Gefässe von 3 bis 6 cm Durchmesser. Diese Thermometer sind mittelst eines Korkstopfens in der Glasplatte *d* befestigt und können mit dieser abgehoben und bis auf 100⁰, 200⁰ oder 300⁰ erwärmt werden.

Wenn das Thermometer bis auf die gehörige Temperatur erwärmt ist, wird es rasch in den Ballon gebracht, die Röhre *e* aufgesetzt und die Luft rasch ausgepumpt. Das Thermometer sinkt nun fortwährend, und man beobachtet in mehr oder weniger nahe auf einander folgenden Momenten die Temperaturabnahme, indem man zugleich die einer jeden Temperaturabnahme entsprechende Zeit mit Hülfe einer Uhr bestimmt.

Auf diese Weise haben Dulong und Petit viele Versuche ausgeführt. Die nachstehende Tabelle enthält die Resultate einer solchen

Temperaturüberschuss des Thermometers	Geschwindigkeit des Erkaltens				
	Hülle von 0⁰	Hülle von 20⁰	Hülle von 40⁰	Hülle von 60⁰	Hülle von 80⁰
240⁰	10,69⁰	12,40⁰	14,35⁰	—	—
220	8,81	10,41	11,98	—	—
200	7,40	8,58	10,01	11,64⁰	13,45⁰
180	6,10	7,04	8,20	9,55	11,05
160	4,89	5,67	6,61	7,68	8,95
140	3,88	4,57	5,32	6,14	7,19
120	3,02	3,56	4,15	4,84	5,64
100	2,30	1,74	3,16	3,68	4,29
80	1,74	1,99	2,30	2,73	3,19
60	—	1,40	1,62	1,88	2,17

Versuchsreihe, bei welcher stets dasselbe Thermometer angewandt wurde, während die Temperatur des Wasserbades und der Hülle *b* abgeändert wurde.

Unter Geschwindigkeit des Erkaltens ist immer die Temperaturerniedrigung zu verstehen, welche das Thermometer während einer Minute erleidet. Wenn z. B. die Hülle eine Temperatur von 0°, das Thermometer aber eine um 240° höhere Temperatur hat, so sinkt es in einer Minute um 10,69°; wenn aber das Thermometer auf 100° erkaltet ist, so nimmt seine Temperatur in einer Minute nur noch um 2,3° ab.

Wenn das Thermometer bei einem Temperaturüberschusse von 80° in einer Minute um 1,74° erkaltet, so müsste es nach dem Newton'schen Gesetze bei einem Temperaturüberschusse von 160° in einer Minute um 3,48° und bei 240° in einer Minute um 5,22° erkalten, während nach den Dulong'schen Versuchen bei einem Temperaturüberschusse von 160° und 240° die Erkaltung weit rascher vor sich geht.

Man sieht auch aus nebenstehender Tabelle, dass bei gleichem Temperaturüberschusse die Geschwindigkeit des Erkaltens noch von der Temperatur der Hülle abhängig ist. Wenn z. B. die Hülle 80° warm ist, so ist bei gleichem Temperaturüberschusse die Geschwindigkeit des Erkaltens fast doppelt so gross, als bei einer Hülle von 0°.

Die höhere Mathematik gestattet, für die Erkaltungsgeschwindigkeit und die dadurch in gewisser Zeit erlangte Temperatur Formeln zu entwickeln. Lässt man als erste Annäherung Newton's Gesetz gelten, und bezeichnet mit v die Erkaltungsgeschwindigkeit, das ist den Temperaturabstieg in der Zeiteinheit, mit z die Zeit (Anzahl der Minuten), mit t_0 den Ueberschuss der Anfangstemperatur zur Zeit o, mit t den Temperaturüberschuss nach der Zeit z, so gelten die beiden Formeln:

$$v = t \; log \; nat \; m$$

$$t = t_0 \left(\frac{1}{m}\right)^z,$$

worin m eine Constante ist, die von der Beschaffenheit des Körpers und seiner Umgebung abhängt.

Genauer erhält man nach Dulong und Petit die Erkaltungsgeschwindigkeit und die Temperaturen durch die Formeln:

$$v = t \; (\alpha + 2 \beta \; z) \; log \; nat \; m$$

$$t = t_0 \left(\frac{1}{m}\right)^{\alpha z + \beta z^2},$$

worin m, α und β drei Constanten sind, zu deren Bestimmung mindestens drei Beobachtungen gemacht werden müssen.

Die Anwendung dieser Formeln setzt voraus, dass der erkaltende Körper in allen Theilen dieselbe Temperatur besitze, also sehr gut leite, oder wenn er flüssig ist, stets umgerührt werde, ferner dass die Temperatur der Umgebung constant bleibe.

Spätere Messungen von Wilhelmy, Soret, Draper u. A. stimmten

mit dem Gesetze von Dulong und Petit wiederum nicht überein und zeigten, wie schwierig es ist, diese Frage richtig zu beantworten.

Stefan[1]) gelang es dann, ein verhältnissmässig sehr einfaches Gesetz aufzufinden, welches sich den meisten Beobachtungen recht gut anschliesst. Nach demselben ist die ausgestrahlte Wärmemenge Q pro Zeit- und Flächeneinheit gegeben durch

$$Q = \sigma T^4,$$

wo T die absolute Temperatur und σ eine Constante ist, die von der Natur des Körpers abhängt.

Haben die einander zustrahlenden Flächen zweier Körper die absoluten Temperaturen T und T_1, so ist die pro Secunde und Quadratcentimeter abgegebene Wärme des wärmeren Körpers $= \sigma [T^4 - T_1^4]$. Setzen wir hierin $T_1 = 0^0$, $T = 1^0$, so ist σ selbst die von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit bei der absoluten Temperatur 1^0 ausgestrahlte Wärme oder der absolute Emissionscoëfficient des Körpers.

Aus Abkühlungsversuchen mit erhitzten Thermometern, die in einer möglichst evacuirten Hülle bei Umgebungstemperaturen von 0^0, 100^0, $182{,}7^0$ C. der Abkühlung ausgesetzt wurden, hat Grätz[2]) auf Grund des Stefan'schen Gesetzes für Glas den Werth

$$\sigma = 1{,}0846\ .\ 1010^{-12}\ \frac{\text{Gramm, Centigrad}}{\text{Centimeter}^2\text{, Secunde}}$$

erhalten.

Das Stefan'sche Gesetz ist übrigens auch theoretisch von Boltzmann[3]) abgeleitet worden.

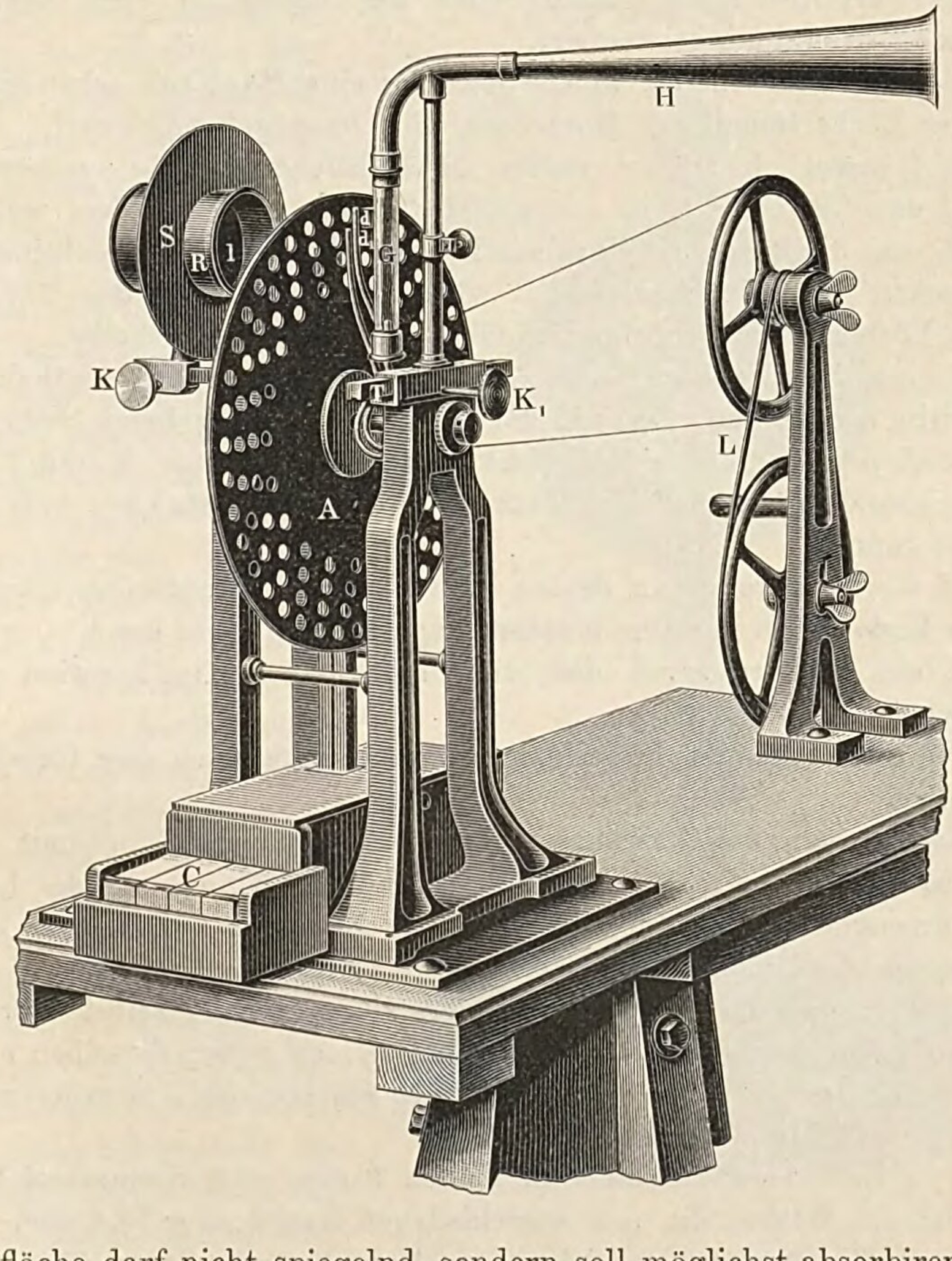
Ein von H. F. Weber abgeleitetes, sehr complicirtes Gesetz welches auch noch die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Wellenlänge zum Ausdruck bringt, hat noch keine allgemein befriedigende Bestätigung gefunden; der beschränkte Raum gestattet uns nicht, auf dasselbe, sowie auf manche andere hochinteressante Arbeiten, so z. B. die von E. Wiedemann, Lecher, Michelson, Lummer u. A. näher einzugehen. Wir verweisen auf die in Winkelmann's Handbuch 2 [2], 135 bis 264 aufgeführte Literatur.

167 **Das Radiophon.** Wir haben oben (§. 160) angegeben, dass Röntgen und Tyndall sich zur Vergleichung des Absorptionsvermögens verschiedener Gase eines Apparates bedienten, welcher Radiophon genannt wird. Die Erfindung desselben nahm von der Beobachtung von Bell den Ausgang, dass eine Platte, welche von einem intensiven Strahlenbündel intermittirend beleuchtet wird, einen Ton

1) Stefan, Wien. Akad. Ber. 79 [2], 391, 1879.
2) Wiedem. Ann. 11, 913, 1880.
3) Ebend. 22, 291, 1884.

giebt, dessen Schwingungszahl der Zahl der Belichtungen entspricht. Bell nannte diese Erscheinung Photophonie. Mercadier hat nach eingehender Untersuchung derselben die seither allgemein angenommene Bezeichnung Radiophonie vorgeschlagen. Er zeigte, dass die Beschaffenheit der Platte, insofern sie nur genügend atherman ist, wenig Einfluss auf die Wirkung hat, dass diese vielmehr durch die an der Oberfläche der Platte adhärirende Gasschicht zu Stande kommt. Die

Fig. 338.



Oberfläche darf nicht spiegelnd, sondern soll möglichst absorbirend für Wärmestrahlen (berusst) sein. Die intermittirend erzeugte Wärme bewirkt periodische Ausdehnungen und Zusammenziehungen der adhärirenden Gasschicht und dadurch die Schwingungen und das Tönen der Platte. Der Versuch gelingt mit allen Strahlensorten, welche insbesondere Wärme entwickeln, also mit denen des weniger brechbaren Theiles des Spectrums und mit den ultrarothen Strahlen, welche von

einem heissen, wenn auch noch nicht glühenden Kupferblech ausgehen, dagegen nicht mit den energiearmen Strahlen, welche vom Gelb gegen das violette Ende und darüber reichen. Der von Mercadier angegebene, von Duboscq in Paris construirte Apparat ist in Fig. 338 (a. v. S.) perspectivisch in $^1/_6$ der natürlichen Grösse abgebildet. Wir bemerken an ihm folgende Bestandtheile:

R Tubus mit Schirm *S*, enthaltend eine Cylinderlinse *l*, welche das von rückwärts kommende horizontale Lichtbündel einer elektrischen oder Drummond'schen Lampe oder der Sonne zu einer vertical stehenden Brennlinie concentrirt.

A eine Metallscheibe, welche nach Art einer Seebeck'schen Sirene mit vier Löcherreihen den Duraccord, mit Octav gebend, liefert.

d_1 d_2 bewegliche Deckel, welche durch Drücken auf die zugehörigen Tasten der Claviatur *C* in horizontaler Richtung verschoben werden können, um die durch die einzelnen Löcherreihen gehenden Lichtbündel abzudecken oder durchzulassen. Zwei ebensolche zu den übrigen beiden Löcherreihen gehörige befinden sich hinter der Scheibe.

G eine dünnwandige, unten geschlossene Glasröhre, enthaltend einen Glimmerstreifen, der auf der dem Lichte zugekehrten Seite mit Russ bedeckt ist. Diese Röhre ist mittelst Zahnstange *T* und Trieb K_1 horizontal verschiebbar, so dass sie in die günstigste Lage gebracht werden kann.

H ein Schallrohr, an dessen Stelle auch ein Kautschukschlauch, dessen Ende direct ins Ohr mündet, angesteckt werden kann.

L ein Laufwerk, von dem aus die Scheibe *A* in Rotation versetzt wird.

Die anzustellenden Experimente ergeben sich nach dem Gesagten von selbst.

Ersetzt man die Glasröhre *G* durch eine längere Röhre mit verschiebbarem Stempel, so kann man stehende Schwingungen der Luftsäule erzeugen und durch Einstellen des Stempels auf Knoten oder Bäuche die Wellenlängen messen.

Ersetzt man die Luft durch andere Gase, welche selbst Wärmestrahlen absorbiren (Leuchtgas, Ammoniak), so geben dieselben auch ohne die berusste Platte Töne, die um so stärker sind, je grösser die Absorption für die Wärmestrahlen ist.

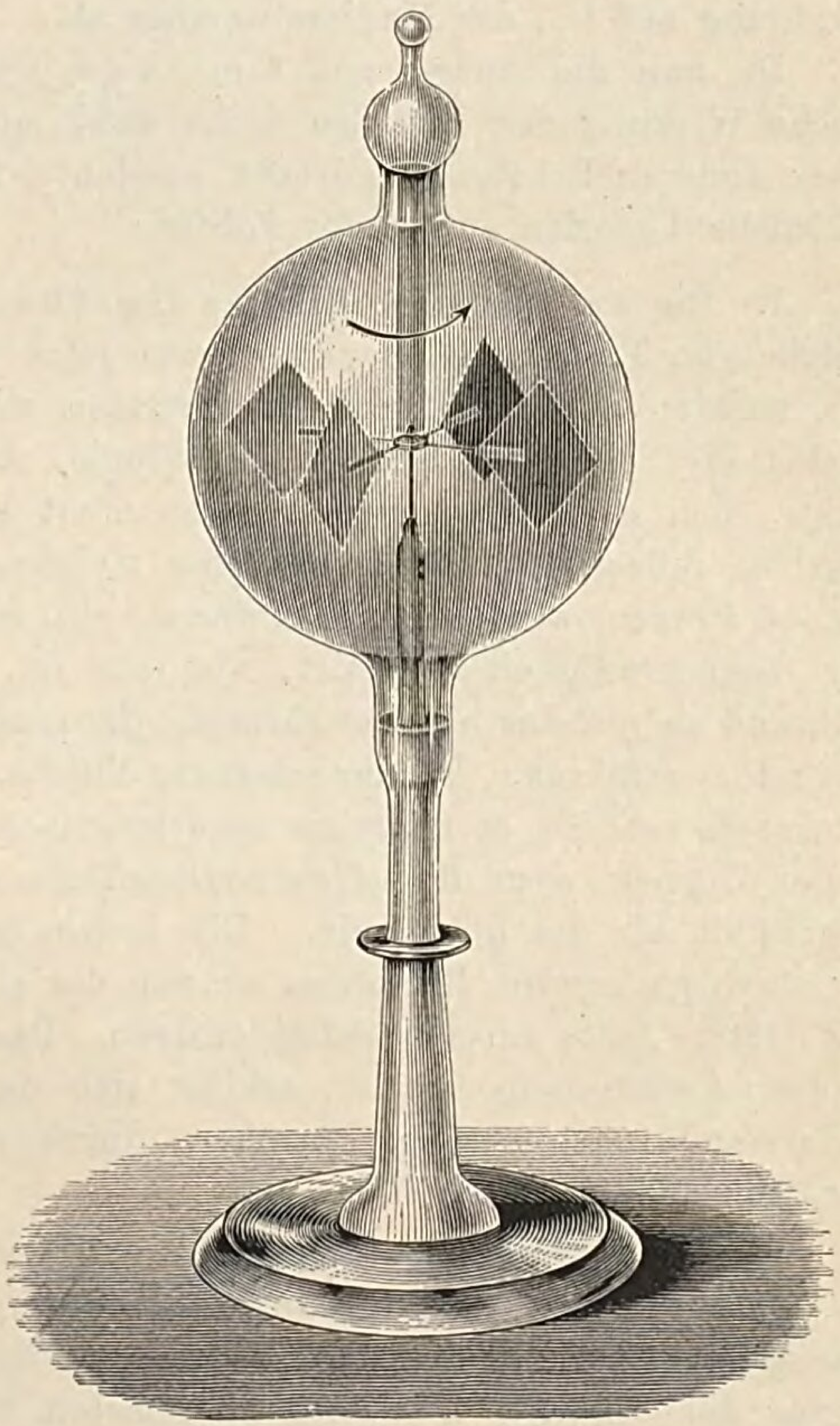
Tyndall benutzte eine an beiden Enden mit Steinsalzplatten verschlossene Röhre, die mit verschiedenen Gasen oder Dämpfen gefüllt werden konnte, und erhielt unter Anderem sehr laute Töne mittelst Benzol, Chloroform, schwache Töne mittelst Xylol, Amylalkohol, Terpentinöl.

Als Strahlenquelle diente eine Knallgas-Kalklampe. Wasserdampf gab ebenfalls starke Töne, was beweist, dass derselbe Wärmestrahlen absorbirt; dies wurde auch von Röntgen bestätigt.

Das Radiometer. Schon 1825 wurde von Fresnel, dann 168
später von Mark, Watt, C. H. Pfaff, Muncke und einigen anderen Physikern beobachtet, dass Wärmestrahlen, welche auf leicht bewegliche Körper auffallen, auf dieselben abstossend einwirken. Diese Erscheinung wurde jedoch meist nur als eine Wirkung von Luftströmungen angesehen, welche durch die Erwärmung entstanden waren.

Seit 1873 hat aber William Crookes von Neuem die Aufmerksamkeit der Physiker auf diese Erscheinung gelenkt, da es ihm gelungen war, auch in sehr verdünnten, beinahe ganz luftleeren Räumen dieselbe abstossende Wirkung der Wärme- und Lichtstrahlen auf leicht bewegliche geschwärzte Körper nachzuweisen. Am auffallendsten zeigt sich diese Erscheinung an einem Apparate, den Crookes Radiometer genannt hat, und den man auch wohl als „Lichtmühle" bezeichnet. Derselbe besteht in seiner gewöhnlichen Form aus einem mit einer Quecksilberluftpumpe entleerten Glasgefässe, Fig. 339, in desen Innerem auf einer feinen Nadelspitze ein Glashütchen ruht, an welchem vier Flügel aus geglühtem Glimmer durch dünnen Platindraht befestigt sind, so dass eine Art Schaufelrad mit vertical stehender Axe gebildet wird. Die Flügel sind sämmtlich auf einer Seite mit Kienruss geschwärzt. Wird dieser Apparat dem Einfluss von hellen oder dunklen Wärmestrahlen ausgesetzt, so beginnen sich die Flügel so zu drehen, dass die geschwärzten Flächen zurückweichen. Es genügt dazu das diffuse Tageslicht oder die Annäherung einer Kerze, sogar die Annäherung der warmen Hand. Den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt, rotirt der Apparat mit sehr gesteigerter Geschwin-

Fig. 339.



digkeit. Nähert man dagegen kalte Körper, übergiesst man die Aussenseite mit kaltem Wasser oder mit Aether, so rotirt der Apparat in umgekehrter Richtung, also im Sinne einer Anziehung der schwarzen Flächen von Seite des kalten Körpers.

Nach Crookes ist die Rotation am schnellsten, wenn die Verdünnung bis auf $\frac{4}{100\,000}$ des Atmosphärendruckes gebracht wird. Verdünnt man noch weiter, bis auf $\frac{1}{100\,000}$, so nimmt der Effect der Strahlung auf $^1/_{10}$ des Maximalwerthes ab.

Da nun die zuerst von Crookes vermuthete directe mechanische Wirkung der Strahlen nicht wohl möglich ist, so muss nach einer anderen Erklärung gesucht werden. Es sind bisher vier verschiedene Theorien aufgestellt worden:

1. Die auf die kinetische Gastheorie gebaute Erklärung, welche von Tait und Dewar, sowie jetzt auch von Crookes und den meisten anderen Physikern vertreten wird, nimmt an, dass zunächst die schwarzen Flächen der Flügel, da sie die Strahlen absorbiren, sich mehr erwärmen, als die nicht geschwärzten, welche die Strahlen reflectiren. Die Gasmolecüle, welche an die erwärmte schwarze Fläche stossen, werden daher erwärmt, also mit grösserer fortschreitender Geschwindigkeit reflectirt, als jene ist, mit der sie anstossen, während sie auf der nicht erwärmten glänzenden Seite keinen stärkeren Rückstoss erfahren. Da die schwarze Fläche, indem sie abstösst, auch Rückstoss erleidet, so muss sie zurückweichen. Bei Annäherung eines kalten Körpers wird die schwarze Oberfläche durch Ausstrahlung mehr abgekühlt als die glänzende. Die Luftmolecüle erleiden daher von ihr einen geringeren Rückstoss als von der glänzenden, es wird daher die letztere Seite zurückweichen müssen. Dass diese Wirkung nur bei grosser Verdünnung eintritt, erklärt sich durch den geringeren Luftwiderstand (nach einigen Physikern durch die grösseren Weglängen der Molecüle).

2. Die Evaporationstheorie von Osborne Reinolds nimmt an, dass auf den Flügeln minimale Spuren von Dämpfen (Wasser, Quecksilber) vorhanden seien, welche auf den schwarzen Oberflächen durch den Einfluss der dort absorbirten Wärmestrahlen entwickelt werden und dabei durch ihre Spannkraft eine Reaction ausüben. Govi vermuthet in ähnlicher Weise die Entwickelung auf den Oberflächen condensirter Gase.

3. Die Emissionstheorie Zöllner's geht noch weiter und nimmt an, dass auch die festen Körper, wie Glas, Aluminium, Kohle, bei gewöhnlicher Temperatur eine minimale Verdampfung erleiden, und dass die vorwiegende Aussendung dieser Dämpfe von der erwärmten schwarzen Seite der Flügel dieselben in Rotation versetze.

4. Die Theorie von Finkener, welche annimmt, dass von der wärmeren schwarzen Seite zur kälteren Seite der Flügel Luftströmungen gehen, welche durch Reibung an den Rändern der Flügel dieselben mitnehmen.

Endlich haben noch überdies die Physiker Challis, J. Delsaulx, W. de Fonvielle und W. Hankel die Ursache der Radiometerbewegungen in der Elektricität gesucht. Von allen diesen Erklärungsversuchen scheint uns die unter 1. aufgeführte die begründetste zu sein.

Neuntes Capitel.

Die meteorologischen Erscheinungen.

169 **Uebersicht der meteorologischen Erscheinungen, Aufgaben der Meteorologie.** Die Sonnenstrahlen bringen auf der Erdoberfläche eine grosse Reihe mannigfaltiger Wirkungen hervor, die wir, soweit sie nicht organisirte Wesen, sondern den Boden, die Luft und das Wasser betreffen, als meteorologische Erscheinungen bezeichnen. Das Studium derselben und die daraus zu ziehenden Nutzanwendungen beschäftigen eine eigene Wissenschaft, die Meteorologie. Wir können hier nur die Elemente derselben vortragen.

Wie schon angedeutet, lassen sich die Wirkungen der Sonnenstrahlen zunächst in drei Gruppen sondern. Die auffallendste Wirkung ist die Erwärmung des Bodens und die dadurch indirect eingeleitete Erwärmung der untersten Luftschichten. Die Sonnenstrahlen werden nämlich von der die Erde umgebenden Luftmasse nur theilweise absorbirt, wirken daher auch nur theilweise direct erwärmend auf die Luft ein. Dagegen werden die den Erdboden treffenden Strahlen nur zum geringen Theile reflectirt; der grössere Theil wird absorbirt und steigert folglich die Temperatur der obersten festen Erdrinde, durch Wärmeleitung werden dann von hier aus die angrenzenden Luftschichten erwärmt.

Da die Intensität der Erwärmung von dem Neigungswinkel der Strahlen und dieser von der geographischen Breite abhängt, so ist damit die Verschiedenheit der Zonen bedingt; und da der Neigungswinkel ausserdem von dem Orte der Erde auf ihrer Bahn abhängt, so ergiebt sich hieraus der Wechsel der Jahreszeiten. Der erste Theil der Meteorologie beschäftigt sich demnach mit der Vertheilung der Temperatur auf der Erdoberfläche nach Raum und Zeit.

Die zweite Gruppe meteorologischer Erscheinungen umfasst die Bewegungen der Luft. Durch die Erwärmung der Luft werden

nämlich zunächst Dichtigkeits- und Druckänderungen hervorgebracht, welche dann zu Bewegungen der Luftmassen Anlass geben. Die Aenderungen des Luftdruckes, die Winde und Stürme fallen daher in dieses Gebiet.

Die dritte Gruppe betrifft die Veränderungen, welche im Zustande des Wassers hervorgebracht werden. Durch die Wärme der Sonnenstrahlen wird dasselbe verdampft, der Dampf in die Luft erhoben, daselbst wird er abgekühlt und so als Nebel, Wolken, Regen, Thau, Reif, Schnee, Hagel wieder condensirt. Alle diese Erscheinungen werden mit dem Namen Hydrometeore zusammengefasst.

Eine vierte Gruppe der meteorologischen Erscheinungen können wir aus jenen Lichterscheinungen bilden, welche wir in der freien Natur theils regelmässig, theils als seltene Phänomene zu beobachten Gelegenheit haben. Dieselben gehören streng genommen in die Optik; wir haben es aber vorgezogen, sie hier im Zusammenhange mit den anderen meteorologischen Phänomenen zu besprechen.

Dagegen können wir die elektrischen und magnetischen Erscheinungen erst an einer späteren Stelle im dritten Bande behandeln.

Es ist die erste Aufgabe der Meteorologie, die aufgezählten Erscheinungen zu beobachten und zu beschreiben, sie messend zu verfolgen und in statistischer Form die beobachteten Thatsachen zu sammeln; ihre zweite Aufgabe ist sodann, diese Thatsachen zu erklären, d. h. sie auf allgemeine physikalische Gesetze zurückzuführen; ihre dritte Aufgabe würde sein, nach den erkannten Gesetzen künftige Erscheinungen vorauszubestimmen.

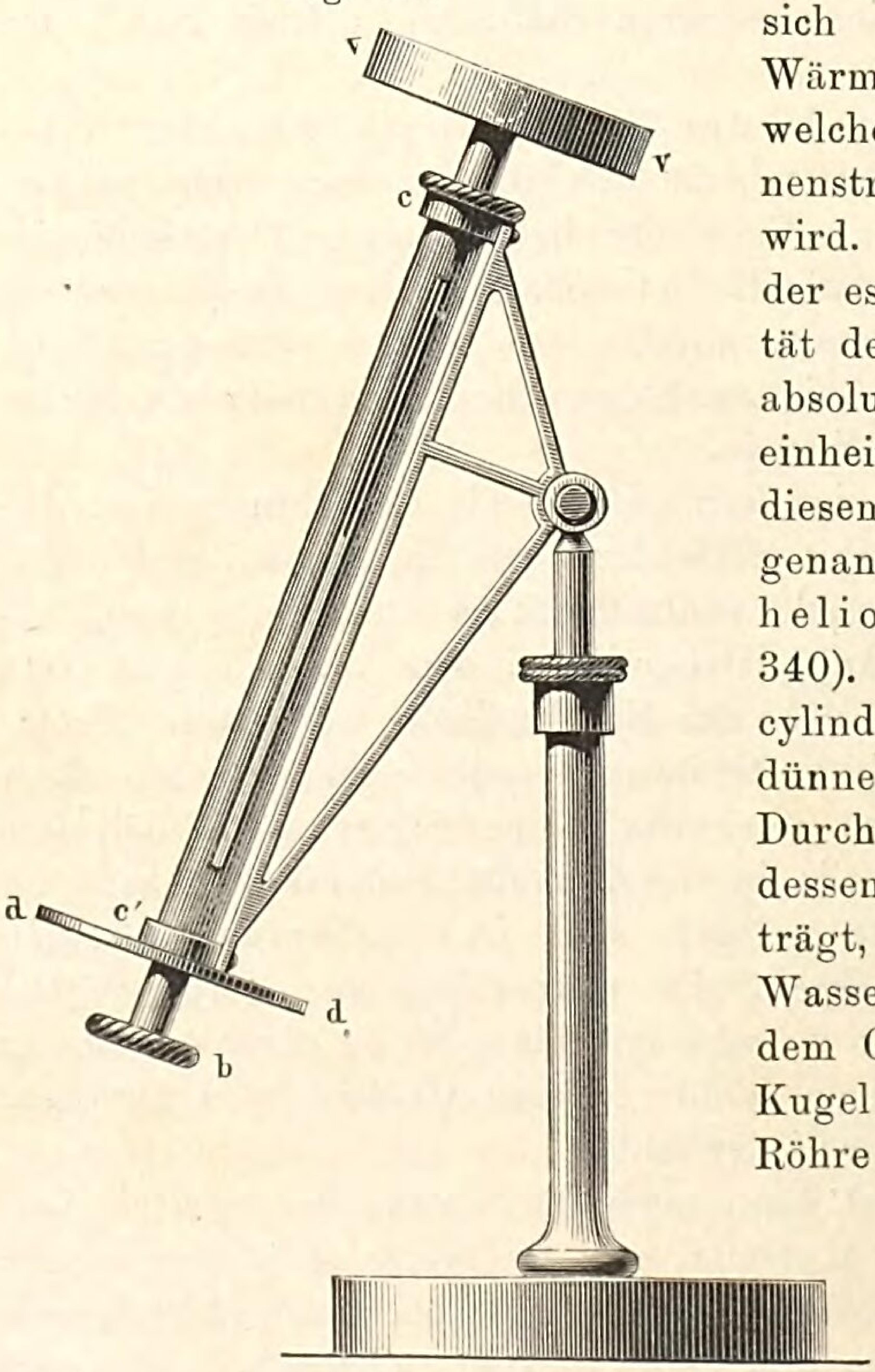
Die erste Aufgabe ist insofern gelöst, als es gelungen ist, Instrumente zu construiren, mit Hülfe derer wir die meisten meteorologischen Erscheinungen messend beobachten, ja auch selbstthätig registriren lassen können. Auch ist bereits ein sehr ausgedehntes Netz von Beobachtungsstationen über der Erdoberfläche verbreitet. Trotzdem ist die Anzahl und die Vertheilung derselben ungenügend, denn wir bleiben im Ungewissen über die meteorologischen Verhältnisse grosser Flächen, welche theils in der Umgebung der Pole, theils im Inneren grosser Continente gelegen sind und bisher der nöthigen Anzahl von Stationen entbehren. Die meteorologischen Vorgänge auf der Erdoberfläche sind aber zu sehr mit einander im Zusammenhang stehend, als dass es gelingen könnte, deren Gesetze zu erforschen, wenn wichtige Beobachtungsglieder fehlen.

Aus diesem Grunde ist denn auch die Lösung der zweiten Aufgabe, die Erklärung der Phänomene, nur theilweise und nicht immer mit der wünschenswerthen Sicherheit gelungen; bei vielen Phänomenen sind wir nach langen Mühen erst dahin gelangt, einzusehen, dass wir nichts wissen, indem wir erkannt haben, dass die bisherigen Erklärungen nicht genügen.

Noch weniger kann es daher zu verwundern sein, dass wir in der dritten Aufgabe, der Vorausbestimmung der Phänomene, nicht weit gekommen sind. Erst seit Kurzem ist man im Stande, mit Hülfe der telegraphischen Berichte das Wetter auf 24 Stunden mit einer Wahrscheinlichkeit von 70 bis 80 Proc. vorauszubestimmen. Wenn es den Astronomen möglich ist, Verfinsterungen, Planetenpositionen etc. auf Jahrtausende bis auf Secunden genau vorauszuberechnen, so verdanken sie diese Möglichkeit der grossen Einfachheit der bewegenden Ursachen. Es ist die Gravitation allein, welche ihren Rechnungen zu Grunde liegt. Dagegen sind die Ursachen der meteorologischen Vorgänge sehr mannigfaltige und ihr Zusammenwirken ein so complicirtes, dass es nie gelingen wird, eine annähernd gleiche Sicherheit, wie in der Astronomie, zu erreichen.

170 **Gesammtbetrag der von der Erde aufgenommenen Sonnenwärme, ungleiche Vertheilung nach den fünf Zonen.** Viele Physiker haben sich bemüht, die gesammte Wärmemenge zu bestimmen, welche der Erde durch die Sonnenstrahlen pro Minute zugeführt wird. Pouillet war der Erste, der es versucht hat, die Intensität der Sonnenstrahlung in ababsolutem Maasse (nach Wärmeeinheiten) zu messen. Er hat zu diesem Zwecke das nach ihm genannte Pouillet'sche Pyrheliometer construirt (Fig. 340). Dasselbe besteht aus dem cylindrischen Gefässe *vv* aus dünnem Silberblech, dessen Durchmesser ungefähr 1 dcm, dessen Höhe 14 bis 15 mm beträgt, so dass es ungefähr 100 g Wasser aufzunehmen vermag. In dem Gefässe befindet sich die Kugel eines Thermometers, dessen Röhre durch einen das Gefäss verschliessenden Kork in eine Metallröhre hineinragt. Die letztere geht durch zwei Hülsen *c* und *c'* und kann an dem Knopfe *b* um ihre eigene Axe gedreht werden, wodurch man eine Vermischung der Wasserschichten erreicht.

Fig. 340.



Die obere Fläche des Gefässes v ist mit Russ geschwärzt. Die Scheibe dd gestattet, mittelst des auf sie fallenden Schattens des Gefässes, das letztere genau senkrecht gegen die einfallenden Strahlen zu stellen.

Um mit dem Instrumente eine Messung auszuführen, wird dasselbe mit Wasser von einer Temperatur nahe der Umgebung gefüllt, und von einem Schirme beschattet gegen die Sonne aufgestellt. Man beobachtet nun den Gang der Temperatur während einiger Minuten unter fortwährendem Drehen des Knopfes, entfernt dann den Schirm und setzt das Gefäss fünf Minuten lang der Einwirkung der Sonnenstrahlen aus, bedeckt dann wiederum mit dem Schirme und verfolgt neuerdings den Gang der Temperatur. Aus der Vor- und Nachperiode ermittelt man nach den in §. 73 angeführten Methoden die Correction wegen des Einflusses der Umgebung. Der corrigirte Temperaturanstieg, multiplicirt mit dem Wasserwerthe des Apparates, giebt die Wärmemenge, welche dann auf die Zeiteinheit (Minute) und Flächeneinheit (Quadratcentimeter) reducirt wird.

Indem Pouillet diese Wärmemengen bei verschiedenem Stande der Sonne, also verschieden grosser Dicke der von den Strahlen durchlaufenen Luftschichten, bestimmte, konnte er ein Gesetz über den Einfluss dieser Dicke ableiten und daraus berechnen, dass bei heiterem Himmel von den Strahlen, welche senkrecht auf die Erde fallen, circa $^1/_4$ innerhalb der Atmosphäre absorbirt werden. Von allen Strahlen, welche überhaupt die beleuchtete Erdfläche treffen, werden dann ungefähr 0,4 Antheile in der Atmosphäre absorbirt. Würde diese Absorption nicht stattfinden, so würde nach Pouillet's Messungen im Durchschnitte jeder Quadratcentimeter des Querschnittes der Erde pro Minute 1,76 Grammcalorien Wärme aufnehmen, welche Zahl man die Solarconstante zu nennen pflegt.

Neuere von Langley[1]) in Nordamerika mit grosser Sorgfalt ausgeführte Messungen und Berechnungen haben ergeben, dass die Sonne an der Grenze der Atmosphäre der Fläche eines Quadratcentimeters in der Minute rund drei Grammcalorien zusendet. Da der Querschnitt des Strahlenbündels, welches die Erdkugel trifft, $^1/_4$ der ganzen Kugeloberfläche beträgt, so ist die gesammte Wärmemenge, welche die Erde während eines Jahres erhält, gegeben durch

$$3\,.\,60\,.\,24\,.\,365{,}2 \times R^2\pi = 2011\,.\,10^{21} \text{ Grammcalorien.}$$

Dieselbe würde ausreichen, um eine Eisschicht von 53,8 m Dicke zu schmelzen.

Steht die Sonne im Zenith, so dass ihre Strahlen auf dem kürzesten Wege zur Erde gelangen, so werden auch bei ganz heiterem Himmel von den rothen Strahlen circa 71 Proc., von den violetten Strahlen

[1]) S. P. Langley, Researches on solar heat and its absorption by the earth's atmosphere. Washington 1884.

40 Proc., von den hellsten gelben Strahlen 64 Proc. bis zur Erdrinde durchgelassen. Eine der Sonne senkrecht gegenübergestellte Fläche erhält auch bei heiterem Himmel durchschnittlich kaum die Hälfte der ganzen zugestrahlten Sonnenwärme.

Die Vertheilung dieser Wärme auf der Oberfläche der Erde ist jedoch eine sehr ungleiche. Innerhalb der Wendekreise, wo Tag und Nacht das ganze Jahr hindurch fast gleich lang sind, wo die Sonne bei ihrem höchsten Mittagsstande den Zenith passirt, und wo die niedrigste Mittagshöhe mindestens 44^0 (die niedrigste Mittagshöhe der Sonne ist für die Wendekreise $43^0\ 42'$, für den Aequator $66^0\ 32'$) beträgt, wo also täglich die Sonnenstrahlen eine kräftige Wirkung ausüben können, muss auch stets eine hohe Lufttemperatur herrschen. Jener zwischen den Wendekreisen (den *circulis tropicis*, Tropen) gelegene Aequatorialgürtel wird deshalb auch die heisse Zone genannt. Sie ist der Schauplatz des reichsten Thier- und Pflanzenlebens.

Den Gegensatz der heissen Zone bilden die Umgebungen der Pole. Innerhalb der beiden von den Polarkreisen ($66^0\ 32'$ nördliche und südliche Breite) begrenzten Kugelabschnitte kommt die Sonne Tage, Wochen, Monate lang gar nicht über den Horizont, und auch dann nur, um in sehr schräger Richtung den Boden zu treffen; hier also kann nur eine geringe Wärmeentwickelung stattfinden und hier starrt deshalb auch fast das ganze Jahr hindurch die Natur in Schnee und Eis.

Der von dem nördlichen Polarkreise eingeschlossene Raum wird die nördliche, der von dem südlichen Polarkreise eingeschlossene Raum wird die südliche kalte Zone genannt.

Der Gürtel zwischen dem nördlichen Wendekreise und dem nördlichen Polarkreise bildet die nördliche gemässigte Zone, gleich wie die südliche gemässigte Zone sich vom südlichen Wendekreise bis zum südlichen Polarkreise erstreckt. Je mehr man in diesen gemässigten Zonen gegen die Polarkreise vordringt, desto mehr nähern sich die Temperaturverhältnisse denen der kalten Zonen.

Im Allgemeinen also sind die Temperaturverhältnisse eines Ortes eine Function seines Abstandes vom Aequator, also seiner geographischen Breite, und wenn sie nur von den Insolationsverhältnissen bedingt wären, wenn nicht andere Factoren modificirend einwirkten, so müsste die mittlere Lufttemperatur gleich sein für alle Orte gleicher geographischer Breite. Wir werden bald sehen, dass und warum dies nicht der Fall ist.

171 **Die täglichen Variationen der Lufttemperatur.** Wenn die Sonne, nachdem sie aufgegangen ist, höher und höher über den Horizont sich erhebt, so muss die immer kräftiger wirkende Insolation ein Steigen der Lufttemperatur zur Folge haben. Wenn die Sonne

ihren höchsten Stand erreicht hat, so ist jedoch die Temperatur der Erdoberfläche noch keineswegs so hoch gestiegen, dass sie ebenso viel Wärme gegen den Himmelsraum ausstrahlen könnte, als sie in jedem Augenblick durch die Sonnenstrahlen empfängt. Deshalb dauert das Steigen der Temperatur noch über Mittag fort, und erst ein bis zwei Stunden nach der Culmination der Sonne, wenn ihre Höhe schon merklich abgenommen hat, tritt ein momentaner Gleichgewichtszustand zwischen Ein- und Ausstrahlung ein; das Maximum der täglichen Temperatur findet deshalb erst um ein bis zwei Uhr Nachmittags statt. Von da an aber gewinnt bei immer mehr sinkender Sonne die Ausstrahlung das Uebergewicht, die Temperatur sinkt anfangs langsam, dann rascher in den Abendstunden. Während der Nacht, wo gar keine Einstrahlung stattfindet, dauert das Sinken der Temperatur mit abnehmender Schnelligkeit fort, bis sie zur Zeit des Sonnenaufganges ihr Minimum erreicht hat.

Da im Sommer die Sonnenhöhen im Laufe des Tages zwischen weiteren Grenzen variiren (zwischen 0 und 63^0 für das mittlere Deutschland), als im Winter (zwischen 0 und 17^0 für den 50. Breitengrad), so ist klar, dass die Grenzen, zwischen welchen die Temperatur im Laufe eines Tages schwankt, im Sommer weiter aus einander liegen, als im Winter. In der That beträgt z. B. für München die Differenz zwischen der höchsten und der niedrigsten Temperatur des Tages im Monat Januar im Durchschnitt nur 2^0 C., während im Juli das tägliche Maximum durchschnittlich $6{,}2^0$ höher ist, als das tägliche Minimum.

Die Jahreszeiten. Die Sonne theilt nicht allein mit dem ganzen Himmelsgewölbe die tägliche scheinbare Umdrehung, sondern sie legt im Laufe eines Jahres am Himmelsgewölbe eine Bahn zurück, welche zur Hälfte nördlich, zur anderen Hälfte südlich von dem Himmelsäquator liegt. Eine Folge davon ist, dass wenigstens in den gemässigten Zonen Tagesdauer und Mittagshöhe der Sonne ein halbes Jahr lang zunehmen, um dann in der folgenden Jahreshälfte in gleicher Weise wieder abzunehmen. Dies hat dann den regelmässigen Wechsel der Jahreszeiten zur Folge, deren Verlauf wir zunächst für die geographische Breite des mittleren Deutschlands betrachten wollen. 172

Am 21. März passirt die Sonne den Himmelsäquator, um von der südlichen auf die nördliche Himmelskugel überzugehen. Tag und Nacht sind gleich lang und die Mittagshöhe, zu welcher die Sonne ansteigt, beträgt 40^0. Nun aber findet eine rasche Zunahme der Mittagshöhe der Sonne sowohl wie auch der Tagesdauer statt; bei immer kräftiger werdender Insolation bleibt der Boden nun länger und länger dem erwärmenden Einfluss der Sonnenstrahlen ausgesetzt, die Lufttemperatur muss also steigen.

Allmälig wird die Zunahme der Tagesdauer und der Mittagshöhe langsamer, bis endlich am 21. Juni die Sonne ihre grösste nördliche Breite erreicht, und somit auch der längste Tag von 16 Stunden und die grösste Mittagshöhe der Sonne von $63^1/_2{}^0$ eintritt.

Aus demselben Grunde, warum das tägliche Maximum der Temperatur nicht auf die Mittagsstunde fällt, tritt auch das jährliche Temperaturmaximum nicht mit dem längsten Tage ein, sondern später, so dass im Durchschnitt der Juli der heisseste Monat ist.

Nach dem längsten Tage nimmt die Tagesdauer und die Mittagshöhe der Sonne erst langsam, dann rascher ab, und mit der rascheren Abnahme beider stellt sich dann auch ein Sinken der Lufttemperatur ein. Am 22. September, dem Herbstäquinoctium, passirt die Sonne abermals den Himmelsäquator, um auf die südliche Hemisphäre der Himmelskugel überzugehen. Nun werden die Nächte länger als der Tag, die Mittagshöhe der Sonne nimmt mehr und mehr ab, bis sie am 21. December, als am kürzesten Tage (von acht Stunden) ihr Minimum von 17^0 erreicht. Unter diesen Umständen, da die Wirkung der ohnehin sehr schräg auffallenden Sonnenstrahlen nur auf wenige Stunden beschränkt bleibt und der Boden die lange Nacht hindurch Wärme durch Ausstrahlung verliert, muss die Lufttemperatur bedeutend sinken; doch tritt das Minimum der Jahrestemperatur in der Regel erst gegen die Mitte des Januar ein, da unmittelbar nach dem kürzesten Tage die Zunahme der Tageslänge und der Mittagshöhe der Sonne noch zu unbedeutend ist, um ein Steigen der Temperatur bewirken zu können.

So ist denn im Allgemeinen der Gang der Lufttemperatur im Laufe des Jahres für Deutschland folgender: Von der Mitte Januar an steigt die Temperatur bis gegen die Mitte Juli, um von da allmälig bis zur Mitte Januar wieder abzunehmen. Das Steigen und Fallen der Temperatur ist am langsamsten vor und nach der Zeit des jährlichen Maximums und Minimums, am raschesten um die Zeit der Aequinoctien.

Die drei heissesten Monate, Juni, Juli und August, bilden den Sommer, die Zeit, in welcher die kräftigste Entwickelung der Vegetation vor sich geht. Den Winter bilden die drei kältesten Monate December, Januar und Februar, während welcher die Vegetation fast gänzlich ruht. Während des Frühlings, März, April und Mai, findet ein allmäliges Erwachen, während des Herbstes, September, October und November, ein allmäliges Absterben der Pflanzenwelt statt.

Der eben beschriebene Wechsel der Jahreszeiten bezieht sich auf Länder mittlerer geographischer Breite; in höheren wie in niederen Breiten gestaltet sich die Sache wesentlich anders.

Unter höheren Breiten wird die Dauer des kürzesten Tages immer geringer, die Sonnenhöhe immer unbedeutender, die Winterkälte muss

also gegen die Pole hin immer zunehmen; zugleich aber nimmt die Dauer des Winters zu, denn während der Aequinoctialperiode ist die Wirkung der Sonnenstrahlen in jenen Ländern noch viel zu gering, um Eis und Schnee zu schmelzen oder das Gefrieren des Wassers zu verhindern, der Winter erstreckt sich also noch über einen Theil der Monate, welche bei uns den Frühling und den Herbst ausmachen. Im Sommer aber wird die im Vergleich zu unseren Gegenden geringe Mittagshöhe der Sonne (unter dem 60. Breitengrade z. B., welcher ungefähr über Petersburg und Stockholm geht, ist der längste Tag $18^1/_2$ Stunden, die höchste Mittagshöhe der Sonne $53^1/_2{}^0$) durch die längere Dauer der Sommertage nahezu wieder ausgeglichen, so dass die Sommerhitze immer noch eine sehr bedeutende sein kann. In jenen Gegenden herrscht also ein langer kalter Winter, welcher rasch in einen heissen kurzen Sommer übergeht, so dass die Uebergangsjahreszeiten, Frühling und Herbst, mehr und mehr verschwinden.

Innerhalb der Polarkreise fallen endlich die Sonnenstrahlen selbst zur Zeit der grössten Sonnenhöhe noch so schräg auf, dass sie trotz der langen Tagesdauer keine kräftige Erwärmung hervorbringen können; statt des Sommers tritt nur eine mehr oder weniger bedeutende Unterbrechung in der Strenge der Winterkälte ein.

Wenden wir uns von Deutschland aus zu südlicheren Ländern, so muss dort aus zweierlei Gründen der Winter immer milder werden, denn einmal erreicht die Sonne selbst zur Zeit des Wintersolstitiums noch eine ziemlich bedeutende Mittagshöhe (unter dem 30. Breitengrade z. B. noch $36^1/_2{}^0$), während zugleich die Dauer der Wintertage grösser ist als bei uns (für den 30. Breitengrad z. B. ist die Dauer des kürzesten Tages 10 Stunden 4 Minuten). Während so die Winterwärme steigt, wächst die Sommerwärme nicht in gleichem Maasse, denn die Wirkung der grösseren Sonnenhöhe wird dadurch zum Theil neutralisirt, dass die Sommertage nicht so lang sind als bei uns.

Die Differenz zwischen Sommer- und Wintertemperatur muss also um so mehr abnehmen, je mehr wir uns von den Polen aus den Wendekreisen nähern.

Innerhalb der Wendekreise aber verschwindet der Charakter unserer Jahreszeiten fast ganz. Auf dem Aequator passirt die Sonne zweimal, im März und September, den Zenith, während die niedrigste Mittagshöhe der Sonne (Ende Juni und December) noch $66^1/_2{}^0$ beträgt. Bedenkt man ferner, dass auf dem Aequator das ganze Jahr hindurch Tag und Nacht gleich sind, so begreift man leicht, dass die jährlichen Temperaturvariationen für die Aequatorialgegenden nur sehr unbedeutend sein können.

Vom Aequator aus gegen die Wendekreise hin wird allmälig der Charakter unserer Jahreszeiten wieder merklich, während er erst in den gemässigten Zonen entschieden zur Geltung kommt.

In den südlichen gemässigten Zonen wechseln die Jahreszeiten wie bei uns, nur ist begreiflich dort Winter, wenn wir Sommer haben und umgekehrt.

Im Allgemeinen bestätigt die Erfahrung die Resultate der obigen Betrachtung. So beträgt z. B. die Differenz zwischen der mittleren Temperatur des heissesten und des kältesten Monats für

Quito	1,7° C.	München	19,5° C.
Havannah	5,6	Prag	23,2
Mexico	7,9	Moskau	29,4
Palermo	13,9	Irkutsk	36,9
Rom	17,1	Jakutsk	63,5

173 **Modificationen normaler Temperaturverhältnisse.** Die durch die Attraction der Sonne vorgeschriebene Bahn eines jeden Planeten wird durch den störenden Einfluss der übrigen kaum alterirt, die Störungen spielen hier nur eine untergeordnete Rolle. Anders ist es mit den klimatischen Verhältnissen. Allerdings ist der Erwärmungszustand der unteren Luftschichten eine Function der Insolationsverhältnisse, aber eine Function, in welcher mehrere mannigfach wechselnde Factoren eintreten, so dass die Störungen den regelmässigen Gang oft gänzlich maskiren. Wäre die Natur der Erdoberfläche überall dieselbe (d. h. fehlte die Abwechselung zwischen Wasser und Land, zwischen Berg und Thal, zwischen bewaldetem und pflanzenleerem Boden), würde die Wirkung der Insolation nicht durch wechselnde Bevölkerung des Himmels modificirt, und würde die Wärme nicht durch Luft- und Meeresströmungen von einem Orte zum anderen fortgeführt, so müssten nicht allein alle Orte gleicher geographischer Breite gleiche klimatische Verhältnisse haben, sondern es müssten auch die täglichen und jährlichen Variationen der Lufttemperatur vollkommen regelmässig verlaufen.

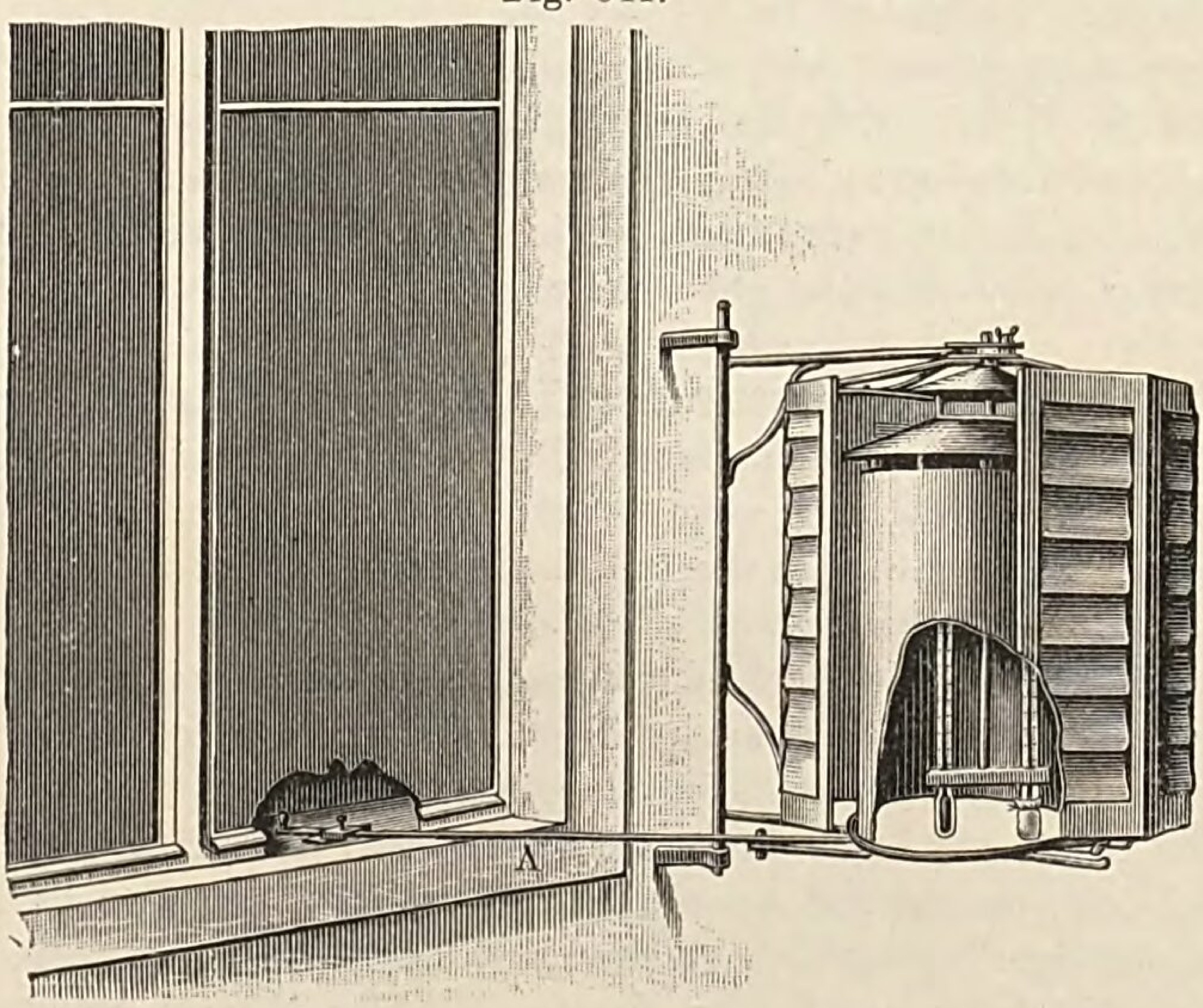
Dem ist aber in der That nicht so. — So hat z. B. Neapel eine mittlere Jahrestemperatur von 15,9° C., während bei gleicher nördlicher Breite New-York nur eine mittlere Jahrestemperatur von 10,6° C. hat. Christiania und Quebec haben nahe gleiche mittlere Jahrestemperatur ($5^1/_2$ und 4° C.) und doch liegt Quebec um mehr als 13 Breitengrade südlicher als Christiania. Ebenso ist an einem und demselben Orte der Gang der Temperatur von einem Jahre zum anderen sehr verschieden, und demselben Jahrestage entspricht keineswegs stets dieselbe Temperatur, wie es sein müsste, wenn die Luftwärme allein vom Sonnenstande abhinge. So war z. B. zu Frankfurt am Main — 17,5° C. die mittlere Temperatur des 22. Januar 1850, + 10,6° C. die desselben Tages im Jahre 1846. — Im Jahre 1846 war zu Frankfurt am Main der 22. Januar um 2,5° C. wärmer als der 14. Mai. Ebendaselbst fiel im Jahre 1841 der heisseste Tag auf den 24. Mai (25° C.), im Jahre 1842 aber auf den 19. August (mit 26° C.).

Solche Anomalien zeigen deutlich, wie sehr die Lufttemperatur ausser von Insolationsverhältnissen noch von anderen mächtig influirenden und veränderlichen Factoren bedingt wird. Wenn am 22. Januar 1846 zu Frankfurt am Main eine Temperatur von 10,5° C. herrschte, so konnte dieselbe unmöglich durch die Sonnenstrahlen hervorgerufen sein, und zwar um so weniger, als jener Tag ein durchaus bewölkter Regentag war; die damals herrschenden Südwestwinde hatten die Wärme offenbar aus südlicheren Gegenden zugeführt; ebenso wie die verhältnissmässig niedrige Temperatur des 14. Mai nur das Resultat rauher Nordostwinde war.

Aus alle dem geht hervor, dass man die Temperaturverhältnisse eines Ortes nicht aus theoretischen Betrachtungen ableiten, sondern dass man sie nur durch längere Zeit fortgesetzte Beobachtungen ermitteln kann.

Die Messung der Lufttemperatur. Nichts scheint einfacher zu sein, als die Messung der Temperatur der freien Luft; allein 174

Fig. 341.



dieselbe ist vielen Fehlerquellen ausgesetzt, wenn nicht mit grosser Vorsicht vorgegangen wird. Das Thermometer darf durchaus nicht den directen oder irgendwie reflectirten Strahlen der Sonne oder anderer Körper, deren Temperatur von jener der Luft abweicht, ausgesetzt werden. Es darf daher nur gegen Norden freien Horizont besitzen. Vom Erdboden, sowie von Gebäuden muss es einige Meter weit abstehen. Das Gehäuse, welches das Thermometer umgiebt, darf ebenfalls weder während, noch einige Stunden vor der Ablesung von der Sonne beschienen sein. Gegen Regen und Schnee muss es durch ein

Dach geschützt sein. Thermometer, welche ausserhalb des Fensters ohne weitere Vorsichtsmaassregeln befestigt sind, zeigen durchaus nicht die wahre Temperatur der Luft an, insbesondere, wenn die Mauer nicht gegen Norden gelegen und die anstossenden Zimmer geheizt sind. Die vorstehende Fig. 341 zeigt die Einrichtung eines Thermometergehäuses aus Blech in der Ausführung von Assmann, wie sie von R. Fuchs in Steglitz bei Berlin geliefert wird. Mittelst der Stange *A* kann das Gehäuse, ohne das Fenster öffnen zu müssen, herangezogen werden, wobei sich der innere Theil dreht, so dass die Instrumente abgelesen werden können. Die verstellbaren Jalousiebrettchen schützen gegen die Morgen- und Abendsonne und lassen der Luft freien Zutritt.

Da auch bei diesen Anordnungen in Folge Stagnation der Luft locale Störungen nicht immer auszuschliessen sind, so empfiehlt es sich, die das Thermometer umgebende Luft in Bewegung zu setzen oder dauernd in Bewegung zu erhalten. Wir werden eine dazu dienliche, von Assmann stammende Vorrichtung weiter unten beim Psychrometer kennen lernen.

Nebenbei wollen wir erwähnen, dass auf dem Meteorologencongress in Wien 1873 die 100theilige Scala an Stelle der früher gebrauchten Réaumur'schen angenommen wurde und dass es wohl sehr wünschenswerth wäre, wenn keine Instrumente mit der letzteren Scala mehr in den Handel gebracht würden.

175 **Mittlere Temperatur der Tage, der Monate und des Jahres.** Wenn man von einer Mitternacht bis zur nächsten alle Stunden ein zweckmässig aufgestelltes Thermometer beobachtet und aus den 24 Beobachtungen das Mittel nimmt, so erhält man die mittlere Tagestemperatur.

Solche stündliche Beobachtungen einige Zeit lang mit ununterbrochener Regelmässigkeit anzustellen, ist ungemein mühsam, selbst wenn sich mehrere Personen in das Geschäft theilen.

Die Erfahrung lehrt nun glücklicherweise, dass man auch durch Combination von passend ausgewählten Beobachtungszeiten geringerer Anzahl richtige Tagesmittel ableiten kann. So z. B. giebt das arithmetische Mittel der um 6 Uhr Morgens, 2 Uhr Mittags und 10 Uhr Abends abgelesenen Temperaturen einen richtigen Werth. Auch die Beobachtungszeiten: 7 Uhr Morgens, 2 Uhr Nachmittags und 9 Uhr Abends geben ein richtiges Tagesmittel, wenn man die 9 Uhr-Ablesung doppelt nimmt und dann die Summe $7 + 2 + 2 \times 9$ durch 4 dividirt.

Minder verlässlich, aber wenigstens zur Berechnung des Monatsmittels immer noch brauchbar ist das arithmetische Mittel der Maximal- und Minimaltemperatur des ganzen Tages, welches, da es an einem Maximum- und Minimumthermometer abgelesen werden kann, nur

eine einmalige Beobachtung pro Tag erfordert. (Man erhält hierdurch das Mittel durchschnittlich um 0,3 bis 0,4° zu hoch.)

Hat man auf die eine oder andere Weise die mittlere Temperatur aller Tage eines Monates ermittelt, so erhält man die mittlere Temperatur des Monates, wenn man aus den 30 oder 31 Tagesmitteln wieder das Mittel nimmt.

Die aus den 12 Monatsmitteln gezogene Mittelzahl giebt dann die mittlere Temperatur des ganzen Jahres an.

Die so berechneten Tages-, Monats- und Jahresmittel gelten zunächst nur für das Jahr, in dem sie beobachtet wurden. Ein anderes Jahr giebt mehr oder weniger abweichende Werthe, hervorgerufen durch Störungen. Um nun die Temperaturverhältnisse eines Ortes unabhängig von diesen Störungen beurtheilen zu können, muss man die Beobachtungen mehrerer Jahre zu einem Mittelwerth vereinigen, und zwar wird man den normalen Werth der Temperaturmittel desto genauer bekommen, je mehr Jahre man zu der Rechnung heranzieht. In den Aequatorialgegenden sind die Störungen geringfügig. Für diese geben schon einjährige Beobachtungen nahe richtige Werthe für die normalen Mittel. Je weiter wir uns vom Aequator entfernen, desto grösser werden die Störungen, desto mehr weichen die einzelnen Jahre in dem Verlaufe der Temperatur von einander ab. Für Wien z. B. müsste man, um die Jahrestemperatur bis auf einen wahrscheinlichen Fehler von $^1/_{10}$ Grad sicher zu berechnen, 100 Jahre heranziehen. Die wahrscheinlichen Fehler 20jähriger Monatsmittel sind daselbst für die Wintermonate ± 0,43°, für die Sommermonate ± 0,23° [1]).

Wenn wir in der Folge von Temperaturmitteln verschiedener Orte sprechen, meinen wir stets solche normale, aus der Beobachtung während möglichst vieler Jahre abgeleitete Mittel. Der Unterschied zwischen der höchsten und tiefsten Temperatur eines Tages heisst die Tagesschwankung, der Unterschied zwischen dem Maximum und Minimum der Monatsmittel die Jahresschwankung der Temperatur. Nimmt man von den höchsten überhaupt erreichten Temperaturen während einer Reihe von Jahren das Mittel und ebenso von den tiefsten Temperaturen, so erhält man die mittleren Jahresextreme. Ihre Differenz ist die Schwankung der mitteren Jahresextreme.

In der umstehenden Tabelle [2]) sind für eine Anzahl Orte mit typischem Klima beispielsweise die Angaben über den Gang der Temperatur während des Jahres zusammengestellt. Wir entnehmen derselben folgende bemerkenswerthe Thatsachen: das äquatoriale Seeklima (Batavia) ist charakterisirt durch den Mangel eines Winters, an dessen Stelle die Regenzeit tritt. Die Temperatur bleibt fast unver-

1) J. Hann, Hochstetter, Pokorny, Allgemeine Erdkunde. 5. Aufl. von Hann, Brückner und Kirchhoff, I, S. 126.

2) Auszugsweise demselben Werke S. 128 entnommen.

Typische Beispiele für den jährlichen Verlauf der Temperaturen in verschiedenen Klimaten.

(Die Maxima und Minima der Monatsmittel sind durch Fettdruck und durch * hervorgehoben.)

Ort:	Batavia	Allahabad	Algier	Madeira (Funchal)	Wien	London	Sonnblick	Thorshavn	Jakutsk	Lady Franklinbay
Geogr. Breite:	6° 11′ S	25° 26′ N	36° 48′ N	32° 38′ N	48° 13′ N	51° 28′ N	47° 3′ N	62° 2′ N	62° 1′ N	81° 44′ N
Seehöhe:	7 m	94 m	22 m	25 m	202 m	37 m	3106 m	9 m	160 m	2 m
Januar	25,3° *	15,8° *	12,1° *	15,5°	— 1,8° *	3,4° *	— 13,9°	3,4°	— 42,8° *	— 39,0°
Februar	25,4	18,5	12,6	15,2 *	0,2	4,1	— 14,5 *	3,1	— 37,3	— 40,1 *
März	25,8	25,7	13,9	15,5	3,7	5,5	— 12,4	3,0 *	— 23,7	— 33,5
April	26,3	30,9	16,3	16,4	9,5	8,7	— 8,9	4,9	— 9,6	— 25,3
Mai	**26,4**	**33,1**	19,0	17,8	14,3	12,0	— 3,9	6,9	4,5	— 10,0
Juni	26,0	32,7	22,3	19,5	18,2	15,6	— 1,4	9,6	14,6	0,4
Juli	25,7	29,2	24,4	21,4	**19,7**	**17,4**	0,8	**10,9**	**18,8**	**2,8**
August	26,0	28,5	**25,0**	**22,3**	19,1	17,0	**0,9**	10,8	15,5	1,0
September	26,3	28,3	23,4	21,9	15,1	14,4	— 1,6	8,9	5,6	— 9,0
October	**26,4**	25,9	19,7	20,3	10,0	10,1	— 5,4	6,7	— 9,1	— 22,7
November	26,1	20,6	15,8	18,3	3,5	6,0	— 8,7	3,8	— 29,8	— 30,9
December	25,6	15,9	12,7	16,3	— 0,4	3,9	— 12,5	3,2	— 40,5	— 33,4
Jahr	25,9	25,4	18,1	18,4	9,3	9,8	— 6,9	6,3	— 11,2	— 20,0
Jahresschwankung	1,1	17,3	12,9	7,1	21,5	14,0	15,4	7,9	61,6	42,9
Mittlere Jahresextreme:										
Maximum	32,9	46,7	38,9	29,3	33,1	31,3	9,9	18,4	33,0	10,6
Minimum	20,5	4,4	2,7	9,3	— 14,0	— 8,1	— 30,5	— 8,9	— 54,8	— 50,6
Differenz	12,4	42,3	36,2	20,0	47,1	39,4	40,4	27,3	87,8	61,2
Charakteristik des Klimas	Aequatoriales Seeklima	Tropisches Continentalklima	Subtropisches Küstenklima	Subtropisches Inselklima	Gemässigt. Continentalklima	Gemässigt. Küstenklima	Gemässigt. Hochgipfelklima	Polares Seeklima	Polares Continentalklima	Hochnord. halbcontinentales* Klima

ändert auf gleicher Höhe. Die Jahresschwankung beträgt nur wenig über 1⁰.

Das tropische Continentalklima (Allahabad) zeigt bereits grössere Schwankung, dieselbe ist sogar viel grösser als an Orten höherer Breite, wenn dieselben an der Küste (Algier) oder auf Inseln (Madeira) liegen. So hat z. B. Madeira mit 32⁰ 38′ Breite nur 7,1⁰ Jahresschwankung, während Allahabad mit 25⁰ 26′ Breite 17,3⁰ Jahresschwankung aufweist. Die Nähe des Meeres wirkt also vor Allem ausgleichend auf die Temperaturextreme ein und bewirkt überdies, dass der Herbst fast ebenso warm ist, als der Sommer. So ist z. B. in Madeira der October um 0,8⁰ wärmer als der Juni. In der gemässigten Zone wird die Jahresschwankung bedeutend grösser, doch ist auch hier der Unterschied zwischen dem Continentalklima (Wien) und dem Küstenklima (London) höchst auffällig. Bei nahe gleicher mittlerer Jahrestemperatur (9,5 und 9,8⁰) zeigt Wien eine Jahresschwankung von 21,5⁰, London dagegen nur eine solche von 14,0⁰. Im Uebrigen zeigt die gemässigte Zone am deutlichsten den Unterschied der Jahreszeiten, der sich in den Tropen verwischt.

Der Sonnblick (ein 3106 m hoher Gipfel der hohen Tauern) hat eine mittlere Jahrestemperatur von — 6,9⁰ (dieselbe nimmt überhaupt für je 100 m Erhebung um nahe 0,6⁰ ab) und nur im Juli und August ein über 0⁰ sich erhebendes Monatsmittel. Die Jahresschwankung 15,4⁰, sowie die Differenz der Temperaturextreme 40,4⁰ sind aber nicht viel grösser als in London und viel geringer als in Wien. Die hohe Lage vermindert aber nur bei isolirten Gipfeln die Schwankungen, denn hochgelegene Plateaus haben eine grosse Jahresschwankung. Das Gipfelklima nähert sich insofern dem Seeklima. Die beiden fast genau in derselben Breite 62⁰ 21′ befindlichen Orte Thorshavn und Jakutsk zeigen wieder den gewaltigen Einfluss der Meeresnähe auch in den Polarländern. Derselbe macht sich geltend einmal durch Erhöhung der mittleren Jahrestemperatur (6,3⁰ gegen — 11,2⁰), noch auffallender durch Verminderung der Extreme. Das polare Seeklima von Thorshavn hat nur 7,9⁰ Jahresschwankung, während dieselbe im polaren Continentalklima von Jakutsk den enormen Betrag von 61,6⁰ erreicht. Die Januartemperatur in Jakutsk beträgt nur — 42,8⁰, die Julitemperatur 18,8⁰. In der um fast 20 Grade nördlicher gelegenen Lady Franklinbay beträgt die Januartemperatur nur — 39,0⁰, die Jahresschwankung nur 42,9⁰. Man sieht also, dass der Unterschied zwischen Seeklima und Continentalklima den Unterschied der geographischen Breite weit überwiegt.

Jahresisothermen. In der umstehenden Tabelle geben wir 176
noch für eine grössere Anzahl von Orten die mittleren Jahrestemperaturen, sowie jene des heissesten und des kältesten Monats. Die

	Geographische Breite	Mittlere Temperatur des Jahres	des heissesten Monats	des kältesten Monats
Singapore	1° 17′	27,0° C.	28,0° C.	25,8° C.
Guinea	5 30	27,4	28,7	25,0
Batavia	6 11	25,9	26,4	25,9
Kouka	13 10	28,6	33,5	22,1
Calcutta	22 38	28,0	32,4	20,7
Rio Janeiro	22 54 S	23,2	26,7	19,5
Havanna	23 9	25,1	27,5	21,9
Cairo	30 2	22,2	29,9	12,9
Bermudas	32 30	19,6	24,9	13,8
Funchal	32 38	18,4	22,3	15,2
Capstadt	33 56 S	19,1	24,4	14,3
Adelaide	34 35 S	20,2	29,1	12,4
Gibraltar	36 7	19,6	26,4	14,3
Algier	36 47	18,1	25,0	12,1
Peking	39 54	12,5	27,5	— 3,7
New-York	40 43	10,9	22,9	— 4,2
Neapel	40 52	15,2	23,7	8,1
Albany	42 39	9,0	22,2	— 4,5
Hobart-Town	42 53 S	11,4	18,2	4,5
Sebastopol	44 36	11,6	21,8	1,2
Halifax	44 39	4,5	21,1	— 7,7
Bordeaux	44 50	13,9	22,9	5,0
Astrachan	46 21	12,2	25,4	— 10,8
Quebec	46 48	5,5	23,0	— 10,8
Fort Vancouver . . .	48 37	11,0	18,9	3,3
Paris	48 50	10,8	18,8	1,9
Frankfurt a. M. . . .	50 10	9,8	18,9	— 0,3
Brüssel	50 51	10,4	18,0	1,9
Breslau	51 3	8,2	18,5	— 2,2
Düsseldorf	51 14	11,0	19,1	1,7
London	51 28	9,8	17,4	3,4
Falklands-Inseln . . .	52 0	8,5	12,7	3,0
Irkutsk	52 17	0,4	18,2	— 19,6
Berlin	52 30	9,0	18,8	— 2,4
Barnaul	53 20	— 0,4	19,7	— 20,8
Dublin	53 21	9,5	15,9	3,6
Moskau	55 45	4,5	19,1	— 10,2
Edinburg	55 58	8,4	14,9	3,0
Tübingen	48 31	8,2	17,7	— 1,8
Sitcha	57 3	7,5	14,4	1,2
Petersburg	59 56	4,2	17,6	— 10,5
Bergen	60 24	8,2	15,8	1,7
Jakutsk	62 1	— 11,2	18,8	— 42,8
Raykiavig	64 8	4,1	12,6	— 1,2
Tornea	66 24	— 0,5	16,4	— 15,9
Ustjansk	70 58	— 15,5	13,4	— 41,4
Nordcap	71 10	0,1	8,0	— 5,5
Insel Melville	74 47	— 18,1	5,7	— 35,1

Zahlen der Tabelle sind dem reichen Material entnommen, welches Dove gesammelt und in den Abhandlungen der Berliner Akademie veröffentlicht hat.

Die Temperaturangaben dieser Tabelle sind von Réaumur'schen Graden in solche nach der Centesimalscala umgerechnet worden.

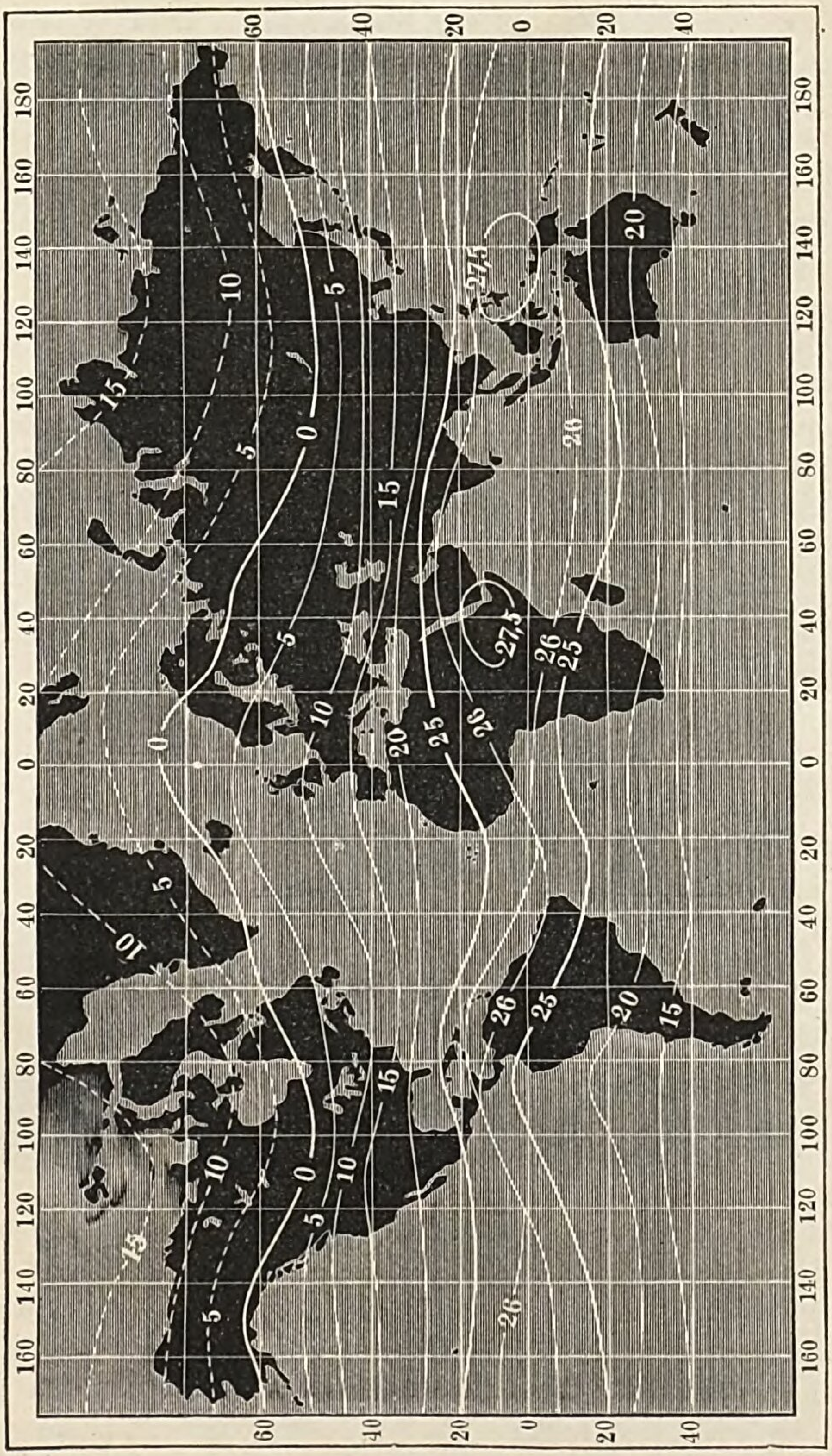


Fig. 342.

Eine südliche Breite ist in dieser Tabelle durch *S* bezeichnet, wo dagegen keine weitere Bezeichnung beigefügt ist, ist von einer nördlichen Breite die Rede.

Eine klare Uebersicht über die Vertheilung der Wärme auf der Erde hat zuerst Humboldt durch seine isothermischen Linien

möglich gemacht, durch welche er alle solche Orte derselben Hemisphäre verband, welche gleiche mittlere Jahrestemperatur haben.

Denken wir uns z. B., dass ein Reisender, von Paris ausgehend, eine Reise um die Erde in der Weise mache, dass er alle Orte der nördlichen Halbkugel besucht, welche dieselbe mittlere Jahrestemperatur haben wie Paris, nämlich 10,8° C., so wird der Weg, den er auf diese Weise zurücklegt, eine Linie gleicher mittlerer Jahrestemperatur, also eine Isotherme sein; diese Linie fällt aber nicht mit dem Breitengrade von Paris zusammen, sie ist unregelmässig gekrümmt, d. h. sie geht durch Orte, welche eine ganz andere Breite haben als Paris.

Die Karte, Fig. 342 (a. v. S.), stellt die Erdoberfläche in Aequatorial-Projection mit den Isothermen von 5 zu 5° C. dar; ausserdem befinden sich noch innerhalb des Gürtels, für welchen die mittlere Jahreswärme 5° C. übersteigt, die Curven von 26 und 27,5° mittlerer Jahreswärme.

Die Anschauung dieser Karte erspart uns eine weitere Beschreibung des Laufes der Isothermen. Man sieht, dass ihre Krümmungen in der nördlichen Halbkugel um so bedeutender werden, je weiter man sich vom Aequator entfernt; die Isotherme von 0° z. B. steigt von dem südlichen Ende der Küste von Labrador über Island nach dem Nordcap, um sich im Inneren von Asien wieder bedeutend zu senken.

Da, wo sich die Isothermen am weitesten nach Süden herabsenken, bilden sie einen concaven, da, wo sie am höchsten nach Norden steigen, bilden sie einen convexen Gipfel. Die südlichen Wendepunkte der Isothermen liegen im östlichen Nordamerika und im Inneren von Asien, die nördlichen Wendepunkte dagegen liegen an den Westküsten von Europa und Amerika.

Die Temperaturverhältnisse der südlichen Hemisphäre sind uns bei Weitem nicht so vollständig bekannt, wie die der nördlichen, doch ist es wohl als ausgemacht zu betrachten, dass die südliche Halbkugel kälter ist als die nördliche; dieser Unterschied möchte aber wohl geringer sein, als man vielfach anzunehmen geneigt ist. Was vielleicht dazu beigetragen hat, die südliche Halbkugel für so bedeutend kälter zu halten als die nördliche, ist wohl der Umstand, dass man die Temperaturverhältnisse der südlichsten Theile von Amerika mit den Temperaturverhältnissen gleicher nördlicher Breiten in Europa verglichen hat, wo ja die Isothermen so ausserordentlich weit nach Norden in die Höhe steigen; die Sache stellt sich ganz anders, wenn man die Gegenden von Südamerika mit solchen vergleicht, welche gleich weit vom Aequator an der Ostküste von Nordamerika liegen.

Dass die südliche Halbkugel etwas kälter ist als die nördliche, ist ausser durch astronomische Ursachen auch dadurch bedingt, dass auf der nördlichen das Land, auf der südlichen hingegen das Meer vorherrscht. Das feste Land erwärmt sich durch die Absorption der

Sonnenstrahlen weit mehr als das Meer, welches einen grossen Theil dieser Strahlen reflectirt.

Isotheren und Isochimenen. Dass nicht alle Orte, welche 177
auf demselben Parallelkreise liegen, ein gleiches Klima haben, ist bereits angeführt worden, es fragt sich aber nun, ob denn alle Orte, welche auf derselben Isotherme liegen, alle Orte also, für welche die mittlere Jahrestemperatur gleich ist, auch sonst gleiche klimatische Verhältnisse haben. Wir haben diese Frage bereits oben verneinend beantwortet, wo wir auf den Unterschied zwischen See- und Landklima aufmerksam machten. Die Tabelle auf S. 700 giebt dazu nähere Beweise. Edinburg und Tübingen haben fast gleiche mittlere

Fig. 343.



Jahrestemperatur von 8,4 und 8,2°, in Edinburg ist aber die mittlere Temperatur des kältesten Monats 3,0, in Tübingen ist sie — 1,8°; Tübingen hat also einen weit kälteren Winter als Edinburg, dagegen ist die mittlere Temperatur des Juli für Tübingen 17,7°, für Edinburg nur 14,9°. Bei gleicher mittlerer Jahrestemperatur hat also Edinburg einen gelinderen Winter und einen kühleren Sommer als Tübingen.

Um die Wärmeverhältnisse eines Landes zu kennen, reicht es also nicht hin, dass man weiss, welches seine mittlere Jahrestemperatur ist, man muss auch wissen, wie die Wärme auf die verschiedenen Jahreszeiten vertheilt ist. Diese Vertheilung kann man auf einer Isothermenkarte dadurch zeigen, dass man, nach Humboldt's Beispiele, an den

verschiedenen Stellen einer und derselben Isotherme die mittlere Sommer- und Wintertemperatur beischreibt, was in unserer Isothermenkarte wegen ihrer Kleinheit nicht möglich war; man sieht alsdann bald, dass gerade in der Nähe der convexen Gipfel der Isothermen auch die Differenzen zwischen der mittleren Sommer- und Wintertemperatur am geringsten sind; dieselben Ursachen also, welche bewirken, dass die Isothermen an den Westküsten von Europa und Amerika so hoch nach Norden steigen, machen auch die Differenz zwischen der Sommer- und Wintertemperatur geringer. Eine sehr gute Uebersicht in Beziehung auf die Vertheilung der Wärme zwischen Winter und Sommer gewährt eine Karte, in welcher man alle Orte durch Curven verbindet, wenn gleiche mittlere Wintertemperatur und diejenigen, welche gleiche mittlere Sommertemperatur haben. Die Linien gleicher mittlerer Wintertemperatur heissen Isochimenen, die Linien gleicher mittlerer Sommertemperatur heissen Isotheren. Fig. 343 (a. v. S.) stellt ein Kärtchen von Europa mit den Isotheren und Isochimenen von 5 zu 5^0 C. dar.

Die ausgezogenen Curven sind die Isochimenen, die punktirten sind die Isotheren. Man ersieht aus dieser Karte leicht, dass die Westküste des südlichen Theiles von Norwegen, Dänemark, ein Theil von Böhmen und Ungarn, Siebenbürgen, Bessarabien und die Südspitze der Halbinsel Krim gleiche mittlere Wintertemperatur von 0^0 haben. Böhmen hat aber einen gleichen Sommer mit dem Ausflusse der Garonne, und in der Krim ist der Sommer noch weit wärmer. Dublin hat gleiche mittlere Wintertemperatur, nämlich 5^0, mit Nantes, Oberitalien und Constantinopel und gleiche mittlere Sommerwärme mit Drontheim und Finnland.

Die Isothere von 20^0 geht von dem Ausflusse der Garonne ungefähr über Strassburg und Würzburg nach Böhmen, der Ukraine, dem Lande der Donischen Kosaken und geht etwas nördlich vom Caspischen Meere vorbei; wie ungleich ist aber die mittlere Wintertemperatur an verschiedenen Orten dieser Isothere! An der Westküste von Frankreich ist sie 5^0, in Böhmen 0^0, in der Ukraine — 5^0 und etwas nördlich vom Caspischen Meere gar — 10^0.

178 **Land- und Seeklima.** Die Betrachtung der letzten Karte und der Tabelle auf S. 700 lässt uns den bereits oben hervorgehobenen Unterschied zwischen Land- und Seeklima oder, wie man es auch ausdrückt, zwischen Continental- und Küstenklima noch deutlicher erkennen. Die Differenzen zwischen der Sommer- und Wintertemperatur wachsen mit der Entfernung vom Meere; an den Meeresküsten herrschen kühle Sommer und milde Winter, im Inneren des Landes heisse Sommer und kalte Winter. Diese Differenzen treten sehr lebhaft hervor, wenn man die Temperaturverhältnisse der Westküsten von Europa mit denen des nördlichen Asiens vergleicht. Um das Ver-

hältniss der mittleren Jahreswärme zu der Vertheilung der Wärme leicht ersehen zu können, ist in den folgenden, der Tabelle auf S. 700 entnommenen Beispielen die mittlere Jahrestemperatur vor, die mittlere Temperatur des heissesten Monats über, die mittlere Temperatur des kältesten Monats unter einen Horizontalstrich gesetzt.

Küstenklima:		Continentalklima:	
Nordcap	$0{,}1 \frac{8{,}0}{-5{,}5}$	Jakutsk . . .	$-11{,}2 \frac{18{,}8}{-42{,}8}$
Reykiavig . . .	$4{,}1 \frac{12{,}6}{-1{,}2}$	Irkutsk . . .	$0{,}4 \frac{18{,}2}{-19{,}6}$
		Moskau . . .	$4{,}5 \frac{19{,}1}{-10{,}2}$

Welchen Einfluss solche klimatische Verschiedenheiten auf die Vegetation ausüben müssen, ist klar. An mehreren Orten Sibiriens, in Jakutsk z. B., wo die mittlere Jahrestemperatur — 11,2^0 ist, die mittlere Januartemperatur aber — 42,8^0 beträgt, wird während des kurzen, aber heissen Sommers Weizen und Roggen auf einem Boden gebaut, welcher in einer Tiefe von 1 m beständig gefroren bleibt, während auf der Insel Island bei ungleich höherer Jahrestemperatur und bei einer unbedeutenden Winterkälte an den Bau von Cerealien nicht mehr zu denken ist, weil die niedrige Sommertemperatur nicht hinreicht, sie zur Reife zu bringen.

Im nordöstlichen Irland, wo im Winter kaum Eis friert, in gleicher Breite mit Königsberg, gedeiht die Myrte so kräftig wie in Portugal; auf den Küsten von Devonshire überwintert die *Camelia japonica* und die *Fuchsia coccinea* im Freien; der Winter ist in Plymouth nicht kälter als in Florenz und Montpellier; der Weinbau gedeiht aber nicht in England, weil die Rebe wohl eine ziemlich starke Winterkälte vertragen kann, aber eines heissen Sommers bedarf, wenn die Trauben reifen und einen trinkbaren Wein liefern sollen.

Diese Unterschiede rühren daher, dass das feste Land, die Wärmestrahlen leichter absorbirend und ausstrahlend, sich schneller erwärmt und leichter wieder erkaltet als das Meer, welches, überall von gleichförmiger Natur, wegen seiner Durchsichtigkeit und wegen der bedeutenden specifischen Wärme des Wassers nicht so schnell erwärmt wird, die einmal erlangte Wärme aber auch nicht so schnell abgiebt. Die Temperatur der Meeresoberfläche ist deshalb weit gleichförmiger; sowohl die täglichen als auch die jährlichen Temperaturschwankungen sind ungleich geringer, als in der Mitte der grossen Continente, und dadurch ist gerade der schon oben erwähnte Unterschied zwischen Land- und Seeklima bedingt, welcher dadurch grösser wird, dass an den Küsten der nördlich gelegenen Länder der Himmel meistens bedeckt ist, was sowohl den wärmenden Einfluss der Sonnenstrahlen

im Sommer mässigt, als auch die starke Erkaltung des Bodens durch Wärmestrahlung hindert.

179 **Ursachen der Biegung der Isothermen.** Die wichtigsten Ursachen, welche bewirken, dass die Isothermen an den Westküsten von Europa und Amerika so stark nach Norden sich biegen, sind im Wesentlichen folgende.

In der nördlichen gemässigten Zone sind die Südwest- und die Nordostwinde die vorherrschenden. Der Südwestwind kommt aus den Aequatorialgegenden und führt die Wärme der Tropen zum Theil nach den kälteren Ländern; dieser erwärmende Einfluss der Südwestwinde wird aber in solchen Ländern vorzugsweise merklich werden, welche der südwestlichen Luftströmung am meisten ausgesetzt sind, und somit erklärt sich, dass die Westküsten der grossen Continente wärmer sind als die Ostküsten, dass die Isothermen in Europa, welches eigentlich nur eine halbinselförmige Verlängerung des asiatischen Continentes ist, sowie an den Westküsten von Nordamerika weiter nach Norden steigen, als im Inneren von Asien und an den Ostküsten von Nordamerika.

Ein zweiter Umstand, welchem Europa sein verhältnissmässig warmes Klima verdankt, ist der, dass sich im Süden von Europa, in der Aequatorialzone, nicht ein Meer, sondern ein ausgebreitetes Land, nämlich Afrika, befindet, dessen grossentheils kahler und sandiger Boden unter dem Einflusse der senkrecht auffallenden Sonnenstrahlen ausserordentlich heiss wird. Ein warmer Luftstrom steigt beständig von den glühenden Sandwüsten in die Höhe, um sich dann in Europa wieder herabzusenken.

Endlich trägt eine unter dem Namen des Golfstromes bekannte Meeresströmung sehr zur Milderung des europäischen Klimas bei. Der Ursprung dieses Stromes ist im Mexicanischen Meerbusen zu suchen, wo das Meerwasser bis zu einer Temperatur von 30° C. erwärmt wird. Zwischen Cuba und Florida aus dem Mexicanischen Meerbusen heraustretend, folgt der Strom anfangs den americanischen Küsten, um sich dann mit stets zunehmender Breite und abnehmender Temperatur östlich nach Europa hinzuwenden. Wenn auch der Golfstrom selbst nicht bis an die Küsten von Europa reicht, so verbreitet sich doch sein warmes Wasser, namentlich unter dem Einflusse der vorherrschenden Südwestwinde, in den europäischen Gewässern, was schon daraus hervorgeht, dass man an den westlichen Küsten von Irland und an den Küsten von Norwegen Früchte von Bäumen findet, die in der heissen Zone Amerikas wachsen; die West- und Südwestwinde bleiben also lange mit einem Meerwasser in Berührung, dessen Temperatur zwischen dem 45. und 50. Breitengrade selbst im Januar nicht unter 9 bis 10° C. sinkt. Unter dem Einflusse dieses Golfstromes ist das nördliche Europa durch ein eisfreies Meer von dem Gürtel des Polareises getrennt; selbst

in der kältesten Jahreszeit erreicht die Grenze des Polareises nicht die europäischen Küsten.

Während so alle Umstände zusammenwirken, um die Temperatur in Europa zu erhöhen, wirken im nördlichen Asien mehrere Ursachen zusammen, um die Isothermen bedeutend herabzusenken. Im Süden von Asien liegen zwischen den Wendekreisen keine bedeutende Ländermassen, nur einige asiatische Halbinseln ragen in die heisse Zone hinein; das Meer aber erwärmt sich nicht so stark, wie die afrikanischen Wüsten, theils weil das Wasser die Wärmestrahlen ungleich weniger absorbirt, theils aber auch, weil bei der fortwährenden Verdampfung von Wasser auf der Oberfläche des Meeres sehr viel Wärme gebunden wird. Die warmen Luftströme, welche, aus dem Becken des Indischen Oceans aufsteigend, die Wärme der Tropen dem inneren und nördlichen Asien zuführen könnten, werden aber durch die ungeheuren Gebirgsketten im Süden von Asien aufgehalten, während das nach Norden hin allmälig sich verflachende Land den Nord- und den Nordostwinden preisgegeben ist. Während sich Europa nicht weit nach Norden erstreckt, ragt Asien weit in das nördliche Eismeer hinein, welches, hier allen wärmenden Einflüssen entzogen, durch welche die Temperatur der europäischen Meere erhöht wird, fast immer mit Eis bedeckt ist. Ueberall reichen die Nordküsten von Asien bis an die Wintergrenze des Polareises, und die Sommergrenze dieses Eises entfernt sich nur auf kurze Zeit an einigen Stellen von den Küsten; dass aber dieser Umstand die Temperatur bedeutend erniedrigen muss, ist klar, wenn man bedenkt, wie viel Wärme bei der Schmelzung solcher Eismassen gebunden wird.

Die bedeutende Senkung der Isothermen im Inneren und an den Ostküsten von Nordamerika rührt zum Theil daher, dass die Südwestwinde hier nicht mehr Seewinde, sondern Landwinde sind, dass sie also hier nicht mehr den mildernden Einfluss ausüben können, wie auf den Westküsten. Während die europäischen Küsten von wärmerem Wasser bespült sind, ziehen sich an den Ostküsten von Nordamerika kalte Meeresströmungen von Norden nach Süden. Eine solche Strömung, von Spitzbergen herkommend, geht zwischen Island und Grönland hindurch, und vereinigt sich dann mit den aus der Hudsons- und Baffinsbai kommenden Strömungen, um an der Küste von Labrador herab bei Neufoundland vorbei zu treiben und sich dann unter dem 44. Breitengrade in den Golfstrom zu ergiessen. Diese arktische Strömung trägt die Kälte der Polarregionen theils durch die niedrige Temperatur des Wassers, theils aber auch durch die schwimmenden Eisberge in die südlicheren Gegenden, und so ist diese Strömung ein Hauptgrund der bedeutenden Senkung der Isothermen an den Ostküsten von Amerika.

Temperatur des Bodens. Wir haben bisher nur immer die Temperatur der Luft, aber nicht die Temperatur der oberen Boden- 180

schichten besprochen, welche je nach der Natur der Bodenfläche oft bedeutend von der Lufttemperatur verschieden sein kann; ein nackter, des Pflanzenwuchses beraubter, steiniger oder sandiger Boden wird durch die Absorption der Sonnenstrahlen weit heisser; ein mit Pflanzen bedeckter Boden, z. B. ein Wiesengrund, wird durch die nächtliche Strahlung weit kälter als die Luft, deren Temperatur schon durch die fortwährenden Luftströmungen mehr ausgeglichen wird. In den afrikanischen Wüsten steigt die Hitze des Sandes oft auf 50 bis 60° C. Ein mit Pflanzen bedeckter Boden bleibt kühler, wenn die Sonnenstrahlen ihn nicht direct treffen können; die Pflanzen selbst binden gewissermaassen eine bedeutende Wärmemenge, indem durch die Vegetation eine Menge Wasser verdunstet; sie erkalten aber auch, wie wir bald näher sehen werden, wenn wir die Thaubildung betrachten, bei ihrem grossen Emissionsvermögen durch Ausstrahlung der Wärme so stark, dass die Temperatur des Grases oft 8 bis 11° unter die Temperatur der Luft sinkt. Im Inneren der Wälder ist die Luft beständig kühl, weil die dichte Laubdecke auf dieselbe Weise abkühlend wirkt wie eine Grasdecke, und weil die an den Gipfeln der Bäume abgekühlte Luft sich niedersenkt.

Wegen des unvollkommenen Wärmeleitungsvermögens kann die Wärme der obersten Bodenschichten nur nach und nach in das Innere eindringen; wenn die Oberfläche aber erkaltet, so verlieren die tieferen Bodenschichten weniger schnell ihre Wärme; schon in geringer Tiefe werden deshalb die Temperaturschwankungen unbedeutender sein, als an der Oberfläche selbst. In Deutschland verschwinden bei einer Tiefe von 6 dcm die täglichen Temperaturschwankungen, und in einer Tiefe von 24 m verschwinden sogar die jährlichen Variationen, so dass hier beständig eine Temperatur herrscht, welche nur wenig von der mittleren Temperatur des Ortes abweicht.

Obgleich alle Wärme auf der Oberfläche der Erde nur von der Sonne kommt, so hat doch die Erde auch ihre eigenthümliche Wärme, wie aus der Temperaturzunahme folgt, welche man in grossen Tiefen beobachtet hat. Wenn die Wärme nach dem Mittelpunkte der Erde hin auch in grösserer Tiefe noch in dem Maasse zunimmt, welches uns diese Beobachtungen zeigen, so müsste schon in einer Tiefe von 3000 m die Temperatur des siedenden Wassers herrschen, im Mittelpunkte der Erde aber müssten alle Körper glühend sein und im geschmolzenen Zustande sich befinden. Dass wir von dieser ungeheuren Hitze im Inneren der Erde auf der Oberfläche nichts merken, lässt sich durch das schlechte Leitungsvermögen der erkalteten Erdkruste erklären, welche diesen glühenden Kern einschliesst.

Die meisten wasserreichen Quellen haben eine Temperatur, welche sich in den verschiedenen Jahreszeiten nur sehr wenig ändert; in unserer Hemisphäre erreichen sie meistens ihre höchste Temperatur im September, die niedrigste im März, die Differenz ihrer

höchsten und ihrer niedrigsten Temperatur beträgt in der Regel nur 1 bis 2⁰.

Quellen, welche aus grösseren Tiefen kommen, haben eine weit höhere Temperatur, wie dies bei vielen Salzquellen und sonstigen Mineralquellen der Fall ist. Das Wasser mancher Quellen hat fast die Temperatur des Siedepunktes.

Die Temperaturvertheilung in den Meeren und Seen. 181

Die Temperatur der *Meeresoberfläche* zeigt, wie die Luft, tägliche und jährliche Schwankungen, welche aber viel geringer sind, als die der Luft. Sie ist sehr von den Meeresströmungen und der Nähe von Eisbergen beeinflusst. Die Durchschnittstemperaturen der grösseren offenen Meere sind:

	Nördliche Halbkugel					
Geogr. Breite	60—50	50—40	40—30	30—20	20—10	10—0
Atlant. Ocean	10,9	14,2	19,4	23,9	25,4	26,9
Grosser „	—	11,7	17,4	22,7	26,7	26,9
Indischer „	—	—	—	—	27,3	28,0

	Südliche Halbkugel					
Geogr. Breite	0—10	10—20	20—30	30—40	40—50	50—60
Atlant. Ocean	25,2	22,8	20,8	16,8	10,7	3,9
Grosser „	25,6	24,3	21,9	16,5	10,9	—
Indischer „	27,0	26,6	22,4	16,8	10,0	3,0

Der Einfluss der Sonnenwärme reicht nur bis ungefähr 160 m Tiefe. In grösseren Tiefen werden die Temperaturen von den Strömungen allein bedingt. Von 900 m Tiefe abwärts, wo die Temperatur 4 bis 5⁰ C. beträgt, laufen die Linien gleicher Temperatur auch in der Richtung der Meridiane mehr parallel zur Oberfläche. Die einzelnen Meere weichen übrigens bedeutend von einander ab. Im Mittel beträgt nach *Buchan* die Temperatur wie folgt:

Tiefe . . .	180	360	550	730	910	1280 m
Temperatur .	15,9	10,1	7,1	5,4	4,5	3,4⁰
Tiefe . . .	1650	2010	2380	2700	4020 m	
Temperatur .	2,7	2,3	2,0	1,8	1,8⁰	

Man ersieht daraus, dass die Hauptmasse des Wassers niedrige Temperatur besitzt und nur die Oberfläche der Meere eine Schicht wärmeren Wassers trägt. Man erklärt die tiefen Temperaturen der Oceane durch das Zuströmen kalten Wassers aus den Polarmeeren, insbesondere der südlichen Halbkugel; die *Binnenmeere*, welche vor diesem Zuströmen geschützt sind, haben daher auch in der Tiefe viel höhere Temperaturen, als die offenen Oceane; diese Temperaturen

entsprechen nahezu der mittleren Temperatur der Wintermonate an den angrenzenden Küsten. Die Temperatur des Mittelmeeres ist z. B. in den grössten Tiefen 12,7°, die des Schwarzen Meeres 9,3° [1]).

Die Temperaturvertheilung in den Seen ist Gegenstand ausgedehnter Studien, insbesondere in den Alpenländern geworden. Es hat sich dabei ergeben, dass die Verhältnisse ziemlich complicirte und in mancher Beziehung noch unaufgeklärte sind. Indem wir bezüglich derselben auf die einschlägige Literatur [2]) verweisen müssen, wollen wir hier nur die Hauptpunkte hervorheben.

Anknüpfend an die S. 88 mitgetheilten Thatsachen über die Schichtung des Wassers von Temperaturen unter und über 4° werden wir erwarten, dass sich im Sommer die Temperaturen des Seewassers von der Oberfläche an gegen die Tiefe allmälig erniedrigen, während im Winter die obersten, an die Eisdecke angrenzenden Schichten von 0° an nach abwärts bis je 4°, der Temperatur der grössten Dichte hinab sich erstrecken; demgemäss muss einmal im Frühjahr und dann wieder im Herbst eine Umkehrung der Anordnung eintreten. Das ist nun im grossen Ganzen allerdings der Fall; aber es zeigen sich einige merkwürdige Abweichungen von dieser Theorie. Zunächst ist als eine noch gänzlich unaufgeklärte Thatsache zu erwähnen, dass ein Wasser von 0° bis jetzt noch nie in einem See beobachtet wurde, weder unmittelbar vor noch nach dem Gefrieren. Selbst das Wasser zunächst unter dem Eise hat meistens 1 bis 2° und das ist auch die Temperatur der Seeoberfläche vor dem Gefrieren. Ferner ist bei der Umkehr der Temperaturanordnung nie ein Moment, wo alle Schichten die Temperatur 4° haben. Die obersten Schichten werden bereits unter 4° abgekühlt, bevor die untersten bis auf 4° abgekühlt sind. Endlich zeigt sich noch die Erscheinung des „Temperatursprunges", auf welche Ed. Richter zuerst 1889 aufmerksam gemacht hat. Er beobachtete z. B. im Wörthersee in Kärnthen folgende Temperaturen:

Tiefe . . .	0	5	10	10,2	10,4	10,6	10,8 m		
Temperatur	17,8	17,5	17,5	17,4	17,4	17,7	17,4°		
Tiefe . . .	11,0	11,2	11,4	11,6	11,8	12,0	15	20	30 m
Temperatur	15,2	13,9	13,0	12,6	11,6	10,7	8,0	6,8	6,2°

Bis zur Tiefe von 10,8 m ist die Temperatur nahe dieselbe, dann beginnt plötzlich eine sehr rasche Abnahme der Temperatur, so dass innerhalb einer Tiefenzunahme von nur 0,2 m die Temperatur um volle 2,2° sinkt. Dort macht also die Temperatur einen „Sprung". Um diese Erscheinung zu erklären, verfolgen wir die Vorgänge von dem Moment an, wo im Frühjahr die Eisdecke verschwindet. Die obersten

[1]) Näheres in dem oben citirten Buche von J. Hann, S. 251.

[2]) Wir verweisen auf Eduard Richter, „Seestudien". Wien 1897 und die daselbst S. 31 angeführten früheren Arbeiten.

Schichten, welche durch das Eis hindurch durch Strahlung erwärmt worden sind, zeigen um oder über 4°, von da abwärts unter 4°, in grösserer Tiefe bis oder über 4°. Das Wasser von unter 4° verschwindet rasch, weil das von 4° sinkt und die kälteren leichteren Schichten in die Höhe treibt. Im März und April werden unter Tags die obersten Schichten stark erwärmt, über Nacht wieder etwas abgekühlt. Die abgekühlten Schichten sinken so tief, bis sie auf gleich warme, daher gleich schwere Schichten kommen. Dieser Process muss eine Vermischung und Ausgleichung der oberen Schichten bis zu jener Tiefe (der Stelle des „Sprunges"), bis zu welcher diese Convectionsströme vordringen, bewirken, während unterhalb derselben der Zustand nahe stationär bleibt. Während des Sommers wird die warme Oberflächenschicht immer mächtiger, da die Sonnenstrahlen auch die Schichten bis zur Tiefe von 5, 10, 15 m so weit erwärmen, dass sie in die nächtliche Circulation mit einbezogen werden. Die Sprungstelle rückt also allmälig in die Tiefe vor. Im Herbst beginnt die Abkühlung der Oberfläche; da die abgekühlten Schichten stets rasch und um so tiefer sinken, je kälter sie geworden, so nimmt die gleich temperirte Schicht rasch an Mächtigkeit zu, ihre Temperatur aber ab. Im November verschwindet die Sprungstelle gänzlich. Bevor noch die ganze Wassermenge auf 4° abgekühlt ist, beginnt schon die verkehrte Wärmeschichtung, die Oberfläche erhält Temperaturen unter 4° und sobald sie auf 1° gesunken ist, folgt auch in der nächsten kalten Nacht das Gefrieren. Die häufig beobachtete, etwas höhere Temperatur am Grunde der Seen ist auf den Einfluss der Erdwärme zurückzuführen [1]).

Abnahme der Temperatur in den höheren Luftregionen. 182 Die Erwärmung der Luft hat zwei Ursachen; zunächst absorbirt sie einen Theil der von der Sonne kommenden Wärmestrahlen; weil aber die Luft die Wärmestrahlen ungleich weniger absorbirt, als die Erdoberfläche, so ist auch die Erwärmung der Luft durch die Absorption der Wärmestrahlen ungleich geringer, als die Erwärmung des Bodens; den bedeutendsten Antheil ihrer Wärme erhält die Atmosphäre von unten her.

Wäre die Luft keine elastische Flüssigkeit, bliebe die Dichtigkeit der Atmosphäre für alle Höhen dieselbe, so würden die am Boden erwärmten Luftschichten bis an die Grenze der Atmosphäre steigen, die obersten Schichten des Luftmeeres, welches unsere Erde einhüllt, würden auch die wärmsten sein. Weil sich aber die warmen Luftschichten bei ihrem Aufsteigen ausdehnen, so wird bei dieser Ausdehnung Wärme gebunden, ihre Temperatur muss sinken, und so kommt es, dass die höheren Luftschichten kälter sind als die tieferen.

[1]) E. Richter, l. c., S. 69.

Um die Abhängigkeit der Lufttemperatur mit der Höhe zu untersuchen, hat man folgende Methoden: Besteigung hoher Berggipfel, Aufstieg mittelst Luftballons, endlich das Aufsteigenlassen unbemannter Luftballons, welche mit registrirenden Messinstrumenten ausgerüstet sind.

Zahlreiche Messungen in den Alpen, in den Anden von Südamerika, in Indien etc. führten dabei nahe zu demselben Resultate, dass die Temperatur auf 100 m Erhebung durchschnittlich um 0,57 bis 0,59° abnimmt, so dass man also ungefähr 170 m steigen muss, um eine Abnahme von 1° C. zu beobachten. Die Abnahme ist übrigens an dem Sübabhange der Berge etwas grösser (0,68°), am Nordabhange geringer (0,55°) und überdies abhängig von der Jahreszeit, nämlich im Winter 0,45, im Frühjahr 0,67, im Sommer 0,70, im Herbst 0,53°. Diese Zahlen gelten für isolirte Berggipfel. Auf Hochplateaus und in Thälern geringer Neigung nimmt die Temperatur weniger rasch ab.

Bei ruhigem, heiterem Wetter und schneebedecktem Boden beobachtet man nicht selten, dass die Thalsohlen kälter sind, als die höher gelegenen Bergabhänge. Die kalte Luft der letzteren sinkt wegen ihrer grösseren Dichte in die Tiefe und verdrängt die dortige wärmere Luft, welche zwischen den Bergketten emporgetrieben wird.

Die Messungen vom Ballon aus gestatten grössere Höhen zu erreichen und sind überdies freier von störenden Einflüssen; doch hat man erst in neuerer Zeit gelernt, das Thermometer gegen die Erwärmung durch Strahlung zu schützen.

Eine am 11. Mai 1894 mittelst des Ballons „Phönix“ von Berlin aus unternommene Luftschifffahrt führte bis zur Seehöhe von 7930 m. In 7900 m Höhe zeigte das Thermometer — 32,5°, auf der Erde (39 m) gleichzeitig + 13,5°, woraus sich ebenfalls eine Abnahme von 0,59° pro 100 m berechnet. Am 4. Dec. 1894 erreichte Bersou mit einem Wasserstoffballon 9150 m Höhe und fand daselbst die Temperatur — 47,9°.

Messungen in noch grösseren Höhen erhielt man in unbemannten Ballons mit Registrirapparaten. Ein am 6. Sept. 1894 aufgestiegener derartiger Ballon erreichte 18 500 m Höhe und registrirte daselbst — 67° C.

Eine Folge der mit der Höhe abnehmenden Temperatur ist, dass die Gipfel hoher Berge stets mit Schnee bedeckt sind.

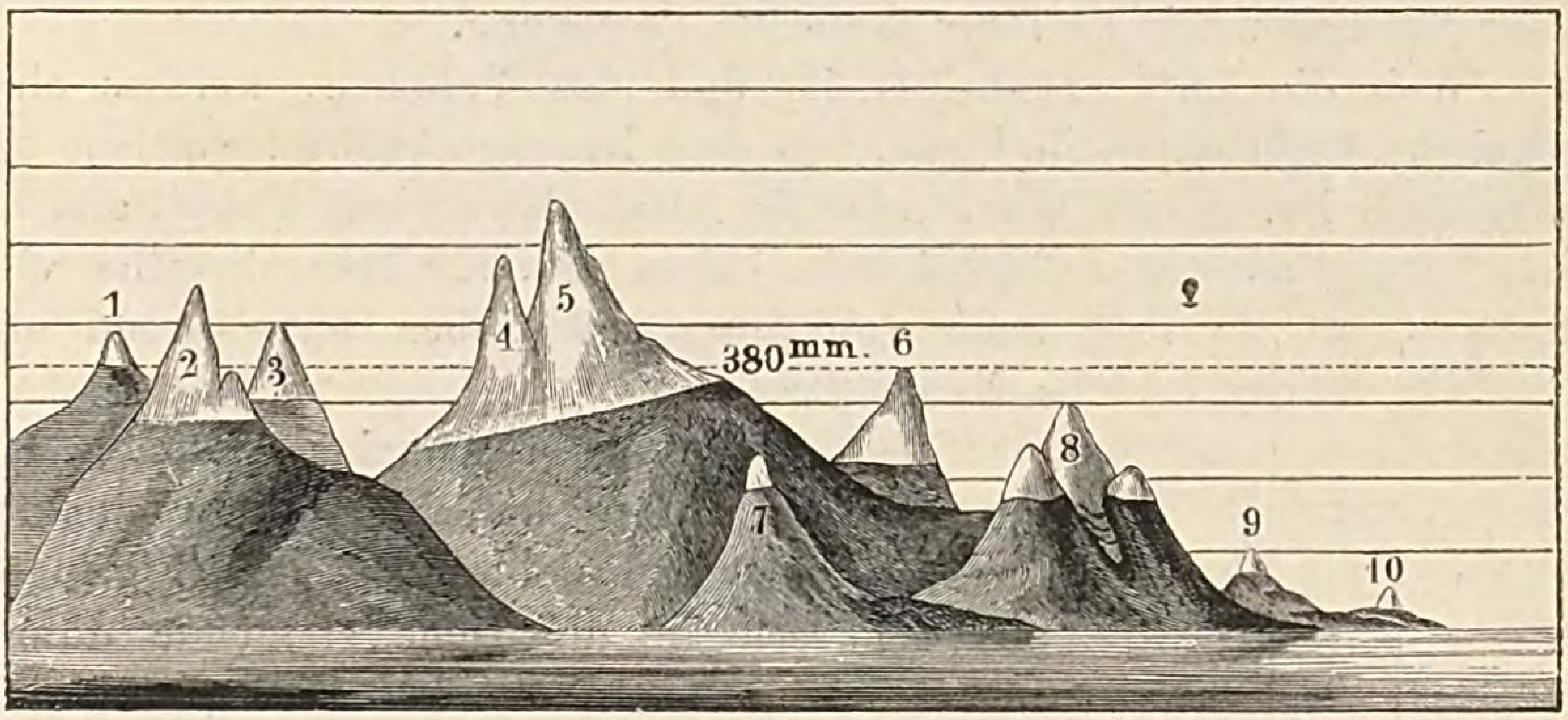
Die Grenze des ewigen Schnees liegt natürlich um so höher, je mehr man sich der heissen Zone nähert. Die Höhe der Schneegrenze ist für

Spitzbergen	460 m
die Küste von Norwegen . . .	720 „
Island	870 „
Westalpen	2800 „

Ostalpen	2600 m
Aetna	2905 „
Himalaya, Südseite	4900 „
Himalaya, Nordseite	5600 „
Mexico	4450 „
Quito	4800 „

Fig. 344 stellt die Höhenverhältnisse der Schneegrenze in verschiedenen Gegenden dar, und zwar sind Nr. 1, 2 und 3 der Illimani, der Aconcagua und der Chimborazzo in Südamerika; 4, 5 und 6 der

Fig. 344.



Schamalari, der Dhawalagiri und der Kaukasus in Asien. Nr. 7 stellt die Pyrenäen und 8 die Alpen dar; Nr. 9 den Sulitelma in Norwegen und Nr. 10 die Insel Magerö.

Die Lufthülle der Erde; ihr Druck in verschiedenen 183
Höhen. Die feste, zum Theil mit Wasser bedeckte Erdkugel ist mit einer gasförmigen Hülle umgeben, welche man mit dem Namen der Atmosphäre bezeichnet. Das Gasgemenge, aus welchem die Atmosphäre besteht, nennt man die Luft.

Die Hauptbestandtheile der atmosphärischen Luft sind Sauerstoffgas und Stickstoffgas, deren Gemisch noch verhältnissmässig geringe Quantitäten von Kohlensäure, Wasserdampf, Ozon, Argon, salpetriger Säure beigemengt sind. Die mittlere procentische Zusammensetzung der Luft von Wien ist:

Stickstoff	78,24
Sauerstoff	20,80
Wasserdampf	0,93
Kohlensäure	0,03

Der Gehalt an Kohlensäure ist an und für sich sehr gering, unterliegt aber verhältnissmässig grösseren Schwankungen als Sauerstoff

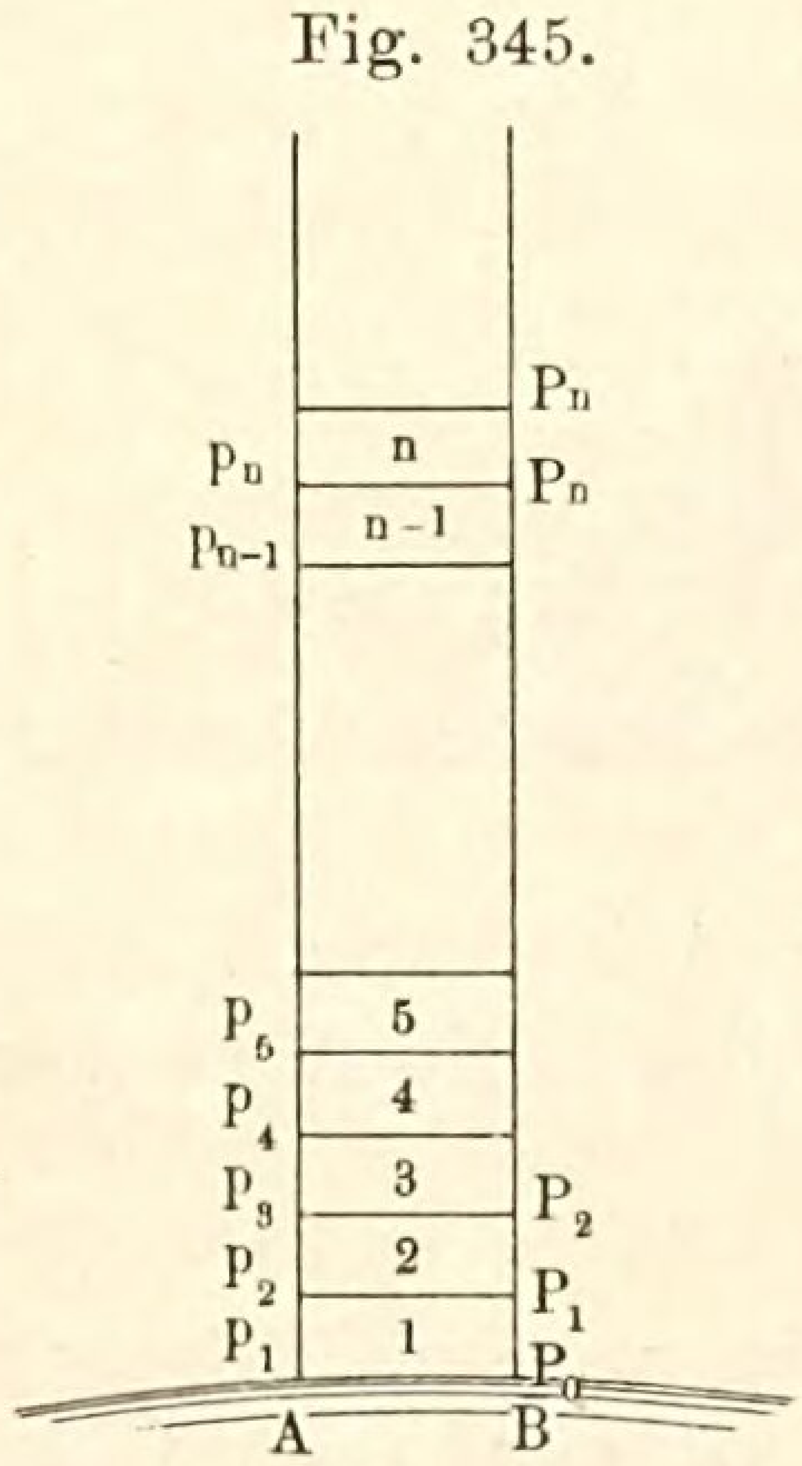
und Stickstoff, indem 10 000 Raumtheile Luft zwischen 3,3 und 5,3 Raumtheile Kohlensäure enthalten. Noch veränderlicher ist der Gehalt an Wasserdampf, wovon im folgenden Capitel ausführlicher gehandelt werden soll.

Die Luft ist, wie wir schon im ersten Bande gesehen haben, der Schwere ebenso unterworfen, wie die festen und tropfbar flüssigen Körper.

Die Lufttheilchen werden also von der Masse des Erdkörpers angezogen und dadurch auch verhindert, sich von der Erde aus in den Weltraum zu zerstreuen. Durch ihre Schwere wird die Atmosphäre zu einem integrirenden Theile der Erde, sie nimmt Theil sowohl an ihrer jährlichen wie an ihrer täglichen Bewegung.

Weil die Luft expansibel ist und das Volumen, welches eine gegebene Luftmenge einnimmt, von dem Drucke abhängt, welchem sie ausgesetzt ist, so ist klar, dass die Atmosphäre nicht überall gleiche Dichtigkeit haben kann, dass dieselbe viel mehr von unten nach oben fortwährend abnehmen muss.

Fig. 345.



Das Gesetz dieser Abnahme können wir auf folgende Weise berechnen: Wir denken uns eine von der Erdoberfläche AB (Fig. 345) aus senkrecht in die Höhe steigende dünne Luftsäule bis ans Ende der Atmosphäre sich erstrecken. Dieselbe werde in lauter gleich hohe horizontale Schichten 1, 2, 3 ... $n - 1$, n zerlegt, deren Höhe so gering bemessen sei, dass innerhalb jeder derselben die Dichte als constant angenommen werden kann. Bezeichnen wir diese Dichten mit $d_1, d_2 \ldots d_{n-1}, d_n$, die absoluten Gewichte, welche diese Luftschichten besitzen, mit $p_1, p_2 \ldots p_{n-1}, p_n$ und endlich den Druck, unter dem jede dieser Schichten durch das Gewicht der darüber stehenden Luftsäule sich befindet, mit $P_1, P_2 \ldots P_{n-1}, P_n$, so folgt zunächst aus dem Mariotte'schen Gesetze

$$d_1 : d_n = P_1 : P_n = p_1 : p_n,$$

woraus folgt:

$$P_1 : P_1 + p_1 = P_n : P_n + p_n.$$

Nun ist $P_1 + p_1$ der Druck auf die Bodenfläche AB, welchen wir mit P_0 bezeichnen, $P + p_n$ ist der Druck auf die n — 1te Schicht, also $= P_{n-1}$, somit folgt:

$$P_1 : P_0 = P_n : P_{n-1},$$

woraus

$$P_n = \frac{P_1}{P_0} P_{n-1}.$$

Setzen wir

$$\frac{P_1}{P_0} = \frac{1}{Q},$$

so erhält man

$$P_1 = \frac{P_0}{Q}, \quad P_2 = \frac{P_1}{Q} = \frac{P_0}{Q^2}, \quad P_3 = \frac{P_0}{Q^3} \text{ u. s. f.}$$

Da $1/Q$ ein echter Bruch sein muss, so bilden die Drucke P_1, P_2 ... eine abnehmende geometrische Reihe.

Wir kommen demnach zu dem Gesetze:

„Steigt man von der Erde in arithmetischer Reihe zu grösseren Höhen auf, so nimmt der Luftdruck in geometrischer Progression ab."

Man kann dies auch so aussprechen: Gleichen Differenzen der Höhe entsprechen gleiche Quotienten der Drucke, oder: Die Differenzen der Höhen verhalten sich wie die logarithmischen Decremente der Drucke. Mit Hülfe dieses Satzes können wir, wie im nächsten Paragraphen gezeigt werden soll, berechnen, wie gross der mittlere Luftdruck in einer jeden beliebigen Höhe über dem Meere ist; für eine Höhe von acht geographischen Meilen ergiebt sich auf diese Weise ein Luftdruck, welcher so gering ist, dass er nur noch einer Quecksilbersäule von 1 mm das Gleichgewicht halten kann; in jener Höhe ist also die Dichtigkeit der Luft nur noch $^1/_{760}$ von der auf der Oberfläche des Meeres beobachteten. In einer Höhe von 10 bis 12 geographischen Meilen ist demnach die Luft schon so verdünnt, dass ihr Druck selbst für die empfindlichsten physikalischen Instrumente kaum bemerkbar ist. Was von Luft über die Höhe von 10 bis 12 geographischen Meilen hinausgeht, ist jedenfalls ein verschwindend kleiner Bruchtheil der übrigen Atmosphäre, und deshalb nimmt man in der Regel an, dass die Atmosphäre eine Höhe von 10 bis 12 geographischen Meilen habe.

Eben weil die Luft expansibel ist, kann sie nicht eine scharfe obere Grenze haben, wie die Gewässer, welche die Erdoberfläche bedecken. Es findet eben in den höheren Luftregionen ein allmäliger Uebergang zur unendlichen Verdünnung statt, und deshalb ist auch die Höhe der Atmosphäre keine absolut gegebene und präcis bestimmbare; man kann höchstens sagen, in welcher Höhe die Dichtigkeit der Luft unmerklich wird.

Nehmen wir in diesem Sinne die Höhe der Atmosphäre zu 10 bis 12 geographischen Meilen an, so sehen wir, dass diese Höhe sehr gering ist im Vergleich zum Durchmesser der Erde, welcher nahe 1700 geographische Meilen beträgt. Um sich ein klares Bild von dem Verhältniss der Erdkugel zu ihrer Atmosphäre zu machen, denke man sich eine Kugel von 17 cm Durchmesser, welche von einer 1 mm dicken luftigen Hülle umgeben ist.

Aber weit unter der angegebenen Grenze verschwindet die letzte Spur des organischen Lebens, welches weder eine solche Luftverdünnung, noch eine so niedrige Temperatur ertragen kann, wie sie in jenen Höhen herrscht und welches schwerlich bis auf die Gipfel der höchsten Berge hinaufsteigt.

184 **Barometrische Höhenmessung.** Es sei H der senkrechte Abstand zweier Orte, die dazwischen liegende Luftsäule denken wir uns in n gleich hohe Schichten von so geringer Höhe h zerlegt, dass die Dichte innerhalb einer solchen Schicht als constant angenommen werden kann. Wir nehmen ferner die Temperatur als constant an und vernachlässigen die Abnahme der Intensität der Schwere mit der Höhe. P_a sei der Druck am unteren, P_n der Druck am oberen Orte, dann gilt nach dem vorigen Paragraphen die Gleichung

$$P_n = \frac{P_0}{Q^n},$$

woraus

$$Q^n = \frac{P_0}{P_n} = \frac{B_0}{B_n},$$

wenn wir die Drucke P_0 und P_n durch die Barometerstände B_0 und B_n messen. Daraus folgt weiter:

$$n \log Q = \log B_0 - \log B_n.$$

Da überdies $nh = H$ ist, so erhält man:

$$H \log Q = h\,(\log B_0 - \log B_n),$$

woraus für die Höhe H folgt:

$$H = \frac{h}{\log Q}\,(\log B_0 - \log B_n) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 1)$$

Nun ist noch der Werth des Coëfficienten $\frac{h}{\log Q}$ zu bestimmen.

Nach den Bezeichnungen des vorigen Paragraphen ist

$$Q = \frac{P_0}{P_1}.$$

Nehmen wir für den Druck P_0 den Normaldruck von 760,00 mm Quecksilber, für P_1 einen nur um 0,01 mm kleineren Druck $P = 759{,}99$ mm und fragen wir, wie gross die Höhe h ist, welche der Erniedrigung des Barometerstandes um 0,01 mm entspricht. Da 1 ccm Quecksilber 13,596 g wiegt, 1 ccm Luft dagegen nur 0,0001293 g, so entspricht einer Quecksilbersäule von 0,01 mm eine Luftsäule von

$$0{,}01\,\frac{13{,}596}{0{,}0001293} = 105{,}151\ \text{mm} = 0{,}105151\ \text{m}.$$

Dies ist also der gesuchte Werth von h in Metern.

Wir haben also die Rechnung:

$$\begin{aligned} log\ 760{,}00 &= 2{,}8808136 \\ log\ 759{,}99 &= 2{,}8808079 \\ log\ Q &= 0{,}0000057 \end{aligned} \qquad \frac{h}{log\ Q} = \frac{0{,}105151}{0{,}0000057} = 18447.$$

Somit wird aus Formel 1)

$$H = 18447\ (log\ B_0 - log\ B_n) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 2)$$

Diese Formel bedarf noch einiger Correctionsglieder wegen der von 0^0 abweichenden Lufttemperatur, wegen des Feuchtigkeitsgehaltes der Luft und wegen der Abhängigkeit der Schwere von der geographischen Breite und der Höhe.

Allen diesen Correctionen entspricht die vollständige Formel:

$$H = 18482 (1 + 0{,}002837\ cos\ 2\ \varphi) \left[1 + 0{,}004\ \frac{t_0 + t_n}{2}\right] (log\ B_0 - log\ B_n) \quad 3)$$

worin φ die geographische Breite, t_0 und t_n die Temperatur der unteren und oberen Station, B_0 und B_n die daselbst beobachteten, auf 0^0 reducirten Barometerstände vorstellen.

Um also mittelst des Barometers den Höhenunterschied zweier Orte, die nicht zu weit in horizontaler Richtung von einander entfernt sind, zu messen, beobachtet man an beiden Orten gleichzeitig den Barometerstand, die Temperatur der Luft und des Quecksilbers und setzt die Lufttemperatur, sowie die reducirten Barometerstände in obige Formel 3) ein. Hat man nur ein Barometer zur Verfügung, so kann man auch in der Weise angenäherte Bestimmungen machen, dass man so rasch als möglich von der einen Station zur anderen geht, um die Beobachtungen unter nahe gleichen atmosphärischen Bedingungen zu machen. Für weiter von einander entfernte Orte kann man aus den Jahresmitteln der Barometerstände die Höhendifferenz berechnen.

Bei 0^0 und 760 mm Druck entspricht einer Erniedrigung des Barometerstandes von 1 mm eine Höhenstufe = 10,5 m, bei 0^0 und 520 mm Druck entspricht einer Erniedrigung des Barometerstandes von 1 mm eine Höhenstufe = 15,4 m.

Schätzt man die Genauigkeit der Messung einer Barometerdifferenz auf 0,1 mm, so ergiebt sich in Meereshöhe eine Genauigkeit von ungefähr 1 m, in der Höhe von 3000 m von 1,5 m. Man wird dieselbe aber kaum wirklich erreichen.

Die für Touristen gefertigten Höhenmessaneroide tragen meistens neben der Millimeterscala eine Höhenscala. Dieselbe kann aber nur für einen bestimmten Luftdruck am Meeresufer und für bestimmte Temperaturen gelten und liefert auch dann nur angenähert richtige Werthe, wenn man die Höhenscala auf die richtige Höhe eines Ausgangspunktes eingestellt hat.

185 **Variationen des Barometerstandes.** Wenn man an ein und demselben Orte das Barometer beobachtet, so bemerkt man bald, dass die Quecksilbersäule beständigen Schwankungen unterworfen ist.

Die Variationen des Barometers sind theils periodische, theils zufällige.

Die periodischen Schwankungen treten in den Tropen sehr entschieden auf; das Barometer fällt von 10 Uhr Morgens bis 4 Uhr Nachmittags, steigt dann bis 11 Uhr Nachts, fällt wieder bis 4 Uhr Morgens und steigt abermals bis 10 Uhr Morgens. Der Barometerstand zeigt also zwei tägliche Maxima um 10 Uhr Morgens und um 11 Uhr Nachts und zwei Minima um 4 Uhr Morgens und um 4 Uhr Abends.

Die Grösse der täglichen Schwankungen beträgt in den Tropen ungefähr 2 mm.

Auch eine jährliche Periode der Barometerschwankungen zeigt sich in den Tropen ganz entschieden. Das Barometer sinkt nördlich vom Aequator vom Januar bis zum Juli und steigt dann wieder vom Juli bis zum Januar. Im Juli ist der mittlere Barometerstand 2 bis 4 mm niedriger als im Januar.

In höheren Breiten sind die zufälligen Schwankungen des Barometers so bedeutend, dass durch sie die hier sehr geringen periodischen Schwankungen ganz maskirt werden. Um unterscheiden zu können, ob mitten in den beständig stattfindenden zufälligen Schwankungen des Barometers sich nicht auch ein periodisches Steigen und Fallen geltend mache, muss man die Mittelzahlen einer grossen Reihe von Barometerbeobachtungen mit einander vergleichen, welche regelmässig zu bestimmten Stunden des Tages angestellt worden sind. Man muss mindestens Monate lang das Barometer an mehreren bestimmten Stunden des Tages beobachten und das Mittel aus allen zu derselben Stunde gemachten Beobachtungen nehmen, um die Existenz einer täglichen Periode der Barometerschwankungen auch für unsere Gegenden zu beweisen.

Solche Beobachtungen haben nun gezeigt, dass allerdings auch bei uns periodische Schwankungen stattfinden. Um 9 Uhr Morgens steht in unseren Gegenden das Barometer im Durchschnitt um 0,7 mm höher als um 2 Uhr Nachmittags; auch ist der mittlere Barometerstand des Sommers etwas niedriger als der des Winters [1]).

186 **Ursachen der Barometerschwankungen.** Die Ursache aller Barometerschwankungen ist in der ungleichen und stets sich ändernden Wärmevertheilung auf der Erde zu suchen. Da sich die Wärmevertheilung auf der Erde beständig ändert, so wird auch das Gleichgewicht in jedem Augenblicke gestört; es entstehen Luft-

[1]) Vergleiche hierüber die eingehenden Untersuchungen von J. Hann, Denkschriften d. Wien. Akad., Bd. LV, 1889, LIX, 1892; Sitzungsberichte d. Wien. Akad. 1894, 1895 und 1898.

strömungen, welche das gestörte Gleichgewicht wieder herzustellen streben, und so ist denn die Luft in beständiger Bewegung, bald mehr erwärmt und deshalb leichter, bald wieder erkaltet und deshalb dichter; bald mehr, bald weniger Wasserdampf enthaltend, wird auch der Druck der Luftsäule fortwährenden Veränderungen unterworfen sein, welche uns das Barometer anzeigt.

Dass wirklich Temperaturveränderungen die Ursache der Barometerschwankungen sind, geht schon daraus hervor, dass sie in den Tropen, wo die Temperatur so wenig veränderlich ist, auch am unbedeutendsten sind, in höheren Breiten dagegen, wo die Variationen der Temperatur immer bedeutender werden, da ist auch die Amplitude der zufälligen Barometerschwankungen sehr gross; ja selbst im Sommer, wo die Temperatur im Allgemeinen weniger veränderlich ist, sind die Oscillationen des Barometers kleiner, als im Winter.

Obgleich man im Allgemeinen nachweisen kann, dass die ungleiche und stets sich ändernde Erwärmung der Luft beständige Veränderungen in der Grösse des Luftdruckes zur Folge haben muss, so sind wir doch noch weit davon entfernt, in allen einzelnen Fällen den Zusammenhang genügend nachweisen zu können.

Wenn an irgend einem Orte die Luft bedeutend erwärmt wird, so dehnt sie sich aus, die Luftsäule erhebt sich über die Luftmasse, welche auf den kälteren Umgebungen ruht, die in die Höhe gestiegene Luft wird also oben nach den Seiten hin abfliessen, der Druck der Luft muss also an dem wärmeren Orte abnehmen, das Barometer wird daselbst sinken müssen; in den kälteren Umgebungen aber muss das Barometer steigen, weil sich in den oberen Regionen der erwärmten Gegenden seitwärts abfliessende Luft über die Atmosphäre der kälteren Gegenden verbreitet.

Dadurch erklärt sich auch, warum in unseren Gegenden im Durchschnitte bei Südwestwinden das Barometer am tiefsten, bei Nordostwinden am höchsten steht; die Südwestwinde bringen uns warme Luft, während uns die Nordostwinde kältere Luft zuführen; da, wo ein warmer Luftstrom weht, müsste die Atmosphäre eine grössere Höhe haben, als da, wo der kalte Wind weht, wenn der Druck der ganzen Luftsäule an beiden Orten derselbe sein sollte; wäre dies aber auch wirklich der Fall, so würde die Luft des warmen Stromes oben abfliessen, das Barometer also unter dem warmen Luftstrome sinken, unter dem kalten dagegen steigen.

In Europa sind im Durchschnitte die Südwestwinde auch die Regenwinde, weil sie, von wärmeren Meeren kommend, mit Wasserdampf gesättigt sind, welcher sich nach und nach verdichtet und als Regen niederfällt, wenn der Wind zu immer kälteren Gegenden gelangt. In dieser Condensation des Wasserdampfes ist ein zweiter Grund zu suchen, warum das Barometer bei Südwestwinden niedrig steht. So lange nämlich der Wasserdampf als förmliches Gas einen Bestandtheil der Atmo-

sphäre ausmacht, ist ihm ein Theil des atmosphärischen Druckes zuzuschreiben, ein Theil der Quecksilbersäule im Barometer wird durch den Wasserdampf getragen; das Barometer muss also sinken, wenn der Wasserdampf aus der Atmosphäre durch Verdichtung ausgeschieden wird.

Da die Südwinde, welche in unseren Gegenden ein Sinken des Barometers bewirken, uns auch eine feuchte Luft zuführen und regnerisches Wetter bringen, während das Barometer steigt, wenn Nordostwinde wehen, welche die Luft trocken und den Himmel heiter machen, so kann man allerdings sagen, dass im Allgemeinen ein hoher Barometerstand schönes Wetter, ein tiefer aber schlechtes Wetter anzeigt. Dies ist aber, wie gesagt, nur eine Durchschnittsregel, denn bei Nordostwind ist der Himmel auch öfters bewölkt, bei Südwestwind auch manchmal heiter; sie ist jedoch in derselben Ausdehnung wahr wie die, dass bei Nordostwind das Barometer hoch, bei Südwestwind dagegen tief steht; dies ist auch nicht immer, sondern nur im Durchschnitt wahr. Wir können uns von solchen Anomalien nicht immer genügende Rechenschaft geben, weil uns nicht alle Elemente bekannt sind, welche den Gleichgewichtszustand der Atmosphäre bedingen.

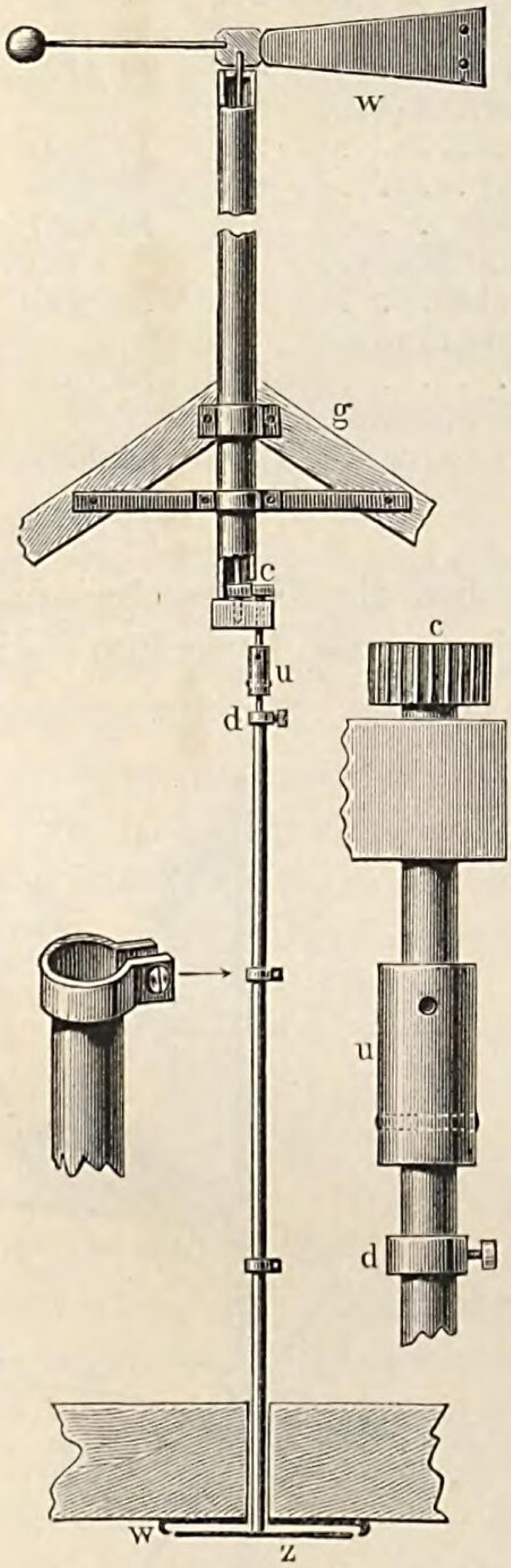
Dass ein hoher Barometerstand im Allgemeinen heiteres Wetter, ein tiefer aber trübes Wetter anzeigt, ist auch nur für solche Orte wahr, an welchen die warmen Winde zugleich die Regen bringenden sind. An dem Ausflusse des La Plata-Stromes z. B. sind die kalten Südostwinde, welche vom Meere her wehen und das Barometer steigen machen, zugleich die Regenwinde; die warmen Nordwestwinde aber, bei welchen das Barometer sinkt, sind trockene Landwinde und bringen heiteres Wetter. Dem Umstande, dass dort der Regen durch kalte Winde gebracht wird, ist die geringe Regenmenge dieser Gegenden zuzuschreiben, während unter gleicher Breite an den Westküsten von Südamerika sehr viel Regen fällt, indem hier der warme Nordwestwind zugleich ein Seewind ist.

187 **Die Winde, Beobachtung ihrer Richtung und Stärke.** An den Winden hat man ausser dem zeitlichen Verlaufe zu beobachten: 1. die Windrichtung, 2. die Windgeschwindigkeit (Stärke).

Eine Beobachtung der Windrichtung hat nur dann einen Werth für die Meteorologie, wenn die Winde nicht durch locale Störungen (Gebirgszüge, Gebäude etc.) von ihrer normalen Richtung abgelenkt sind. Als Beobachtungsinstrument dient eine Windfahne. Soll dieselbe auch Nachts beobachtet werden, so muss ihre Bewegung in das Innere eines Gebäudes übertragen werden. Die Fig. 346 zeigt eine derartige Vorrichtung. An dem Giebel des Gebäudes *g* ist eine verticale Röhre befestigt, durch welche die Axe hindurchgeht, die bei *c* auf einem concaven Stahllager aufruht und bei *w* die durch ein Gegengewicht äquilibrirte Fahne trägt. Die Drehung der Axe wird direct

oder, wie aus der Figur ersichtlich ist, indirect auf den Zeiger *z* übertragen, der unterhalb einer an der Zimmerdecke angebrachten Kreistheilung (der Windrose) sich bewegt. In Ermangelung einer solchen Vorrichtung kann, wenigstens unter Tags, irgend eine andere hoch aufgehängte Fahne beobachtet werden. Auch die Richtung aufsteigenden Rauches oder ziehender Wolken kann im Nothfalle herangezogen werden.

Fig. 346.



Die Richtung des Windes wird durch die Weltgegend bezeichnet, w o h e r er weht. Oestliche Windrichtung bedeutet daher einen Wind, der von Osten nach Westen geht.

Die W i n d g e s c h w i n d i g k e i t wird oft mittelst des R o b i n s o n'schen S c h a l e n k r e u z e s bestimmt. Fig. 347 (a. f. S.) zeigt ein solches Instrument. Vier halbkugelige Schalen sind an den Enden eines horizontalen Kreuzes in der aus der Figur ersichtlichen Weise befestigt; die verticale Drehaxe des Kreuzes wirkt durch Schraube ohne Ende auf einen Zeiger, der auf einer Scheibe die Anzahl der Umdrehungen abzulesen gestattet. Da die horizontale Componente des Windstosses an der convexen Seite der Halbkugeln theilweise abgleitet, dagegen auf die concave Seite voll einwirkt, so muss das Kreuz bei jeder beliebigen Windrichtung im nämlichen Sinne gedreht werden. Man kann erfahrungsgemäss mit einer für den Zweck hinreichenden Genauigkeit annehmen, dass die Windgeschwindigkeit dreimal so gross ist, als die peripherische Geschwindigkeit der Mittelpunkte der Halbkugeln (bei sehr grossen Apparaten sinkt diese Constante bis auf 2,5 herab). Nach Beschluss des Wiener Meteorologen-Congresses soll die Windstärke wo möglich durch die Windgeschwindigkeit in Metern pro Secunde angegeben werden. Wo dies aus Mangel eines geeigneten Instrumentes nicht möglich ist, soll die S t ä r k e des Windes nach Stufen angegeben und diese nach den Erscheinungen abgeleitet werden, die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt sind. Die nach Untersuchungen von S c o t t damit äquivalenten Windgeschwindigkeiten sind in der zweiten Columne angegeben:

Erscheinungen	Stufe	Geschwindigkeit Meter pro Secunde
Windstille oder leichtes, kaum merkbares Lüftchen . . .	0	1 (1)
Schwacher Wind, der die Blätter der Bäume bewegt . .	1	3 (4)
Mässiger Wind, der auch die schwächeren Zweige bewegt	2	5 (7)
Mässiger Wind, der auch die stärkeren Zweige bewegt .	3	8 (9)
Ziemlich starker Wind, der schon die stärkeren Aeste bewegt	4	11 (12)
Ziemlich starker Wind, der schon die stärksten Aeste bewegt .	5	15 (15)
Starker Wind, der die ganzen Bäume bewegt	6	19 (19)
Sehr starker Wind, der auch wohl Aeste abbricht . . .	7	24 (23)
Stürmischer Wind, welcher Aeste oder schwache Bäume bricht, das Gehen im Freien schwierig macht . . .	8	29 (28)
Sturm, welcher starke Bäume bricht oder entwurzelt, Menschen zu Boden wirft	9	34 (33)
Orkan, welcher Häuser abdeckt, festgemauerte Schornsteine umwirft, schwere Massen fortbewegt u. s. w. .	10	40 (40)

Die in Klammern beigefügten Zahlen geben die Windgeschwindigkeiten, wie sie sich ergeben, wenn man die für die 12theilige Scala

Fig. 347.

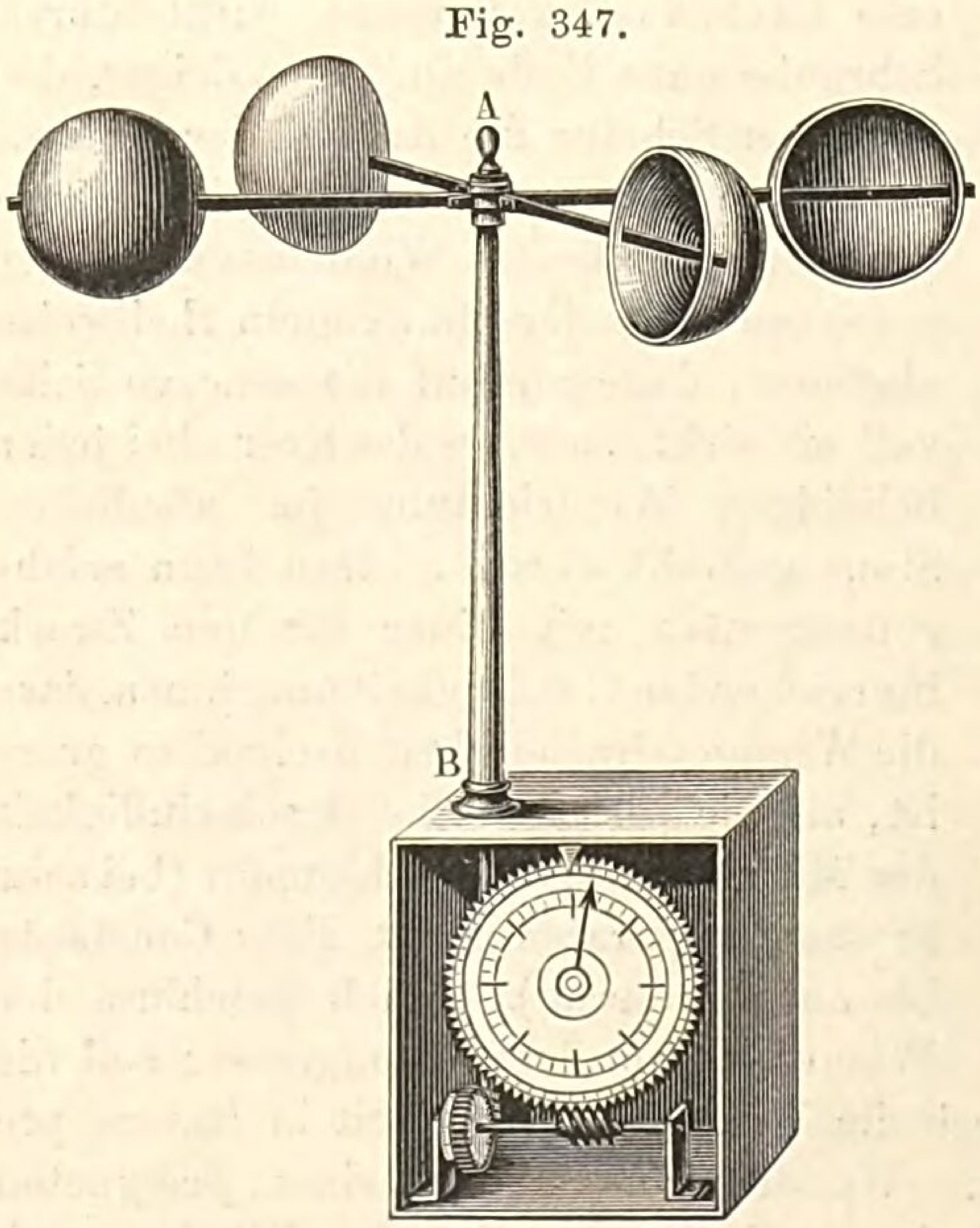
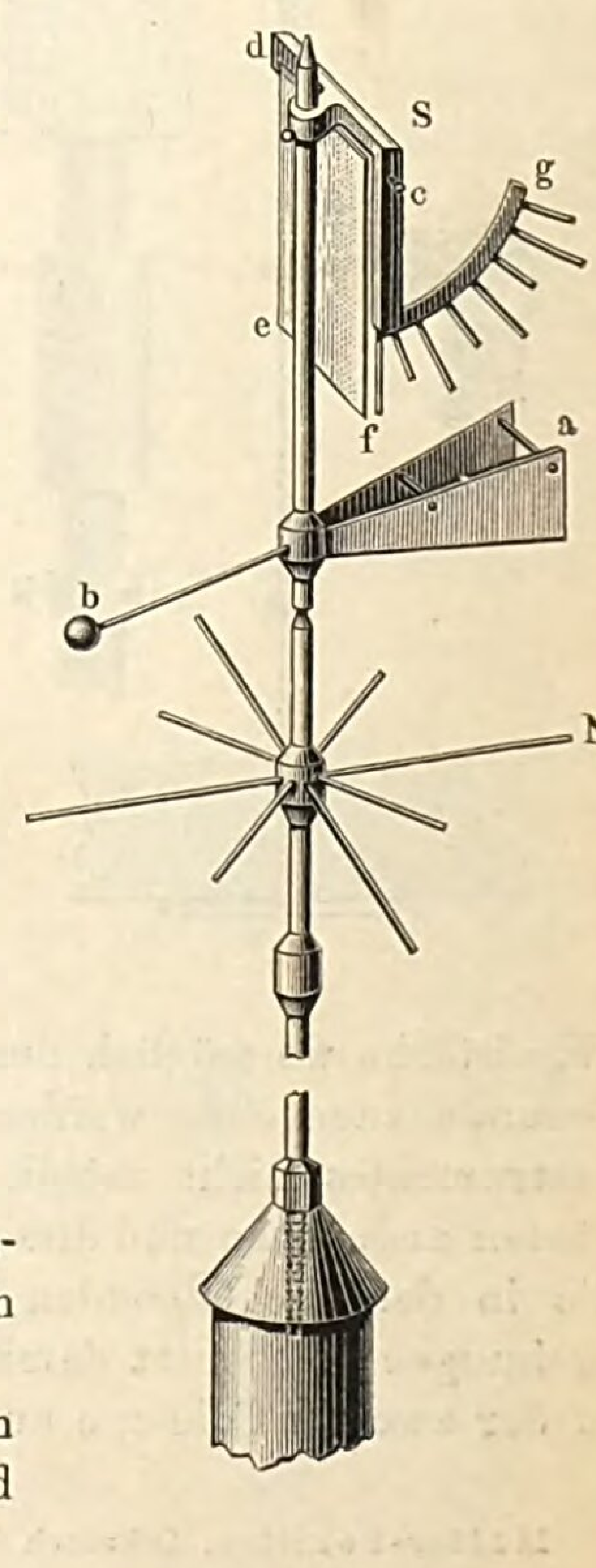


Fig. 348.



(Beauford'sche Scala, wie sie zur See eingeführt ist) von Scott erhaltenen Zahlen auf die 10theilige Scala reducirt.

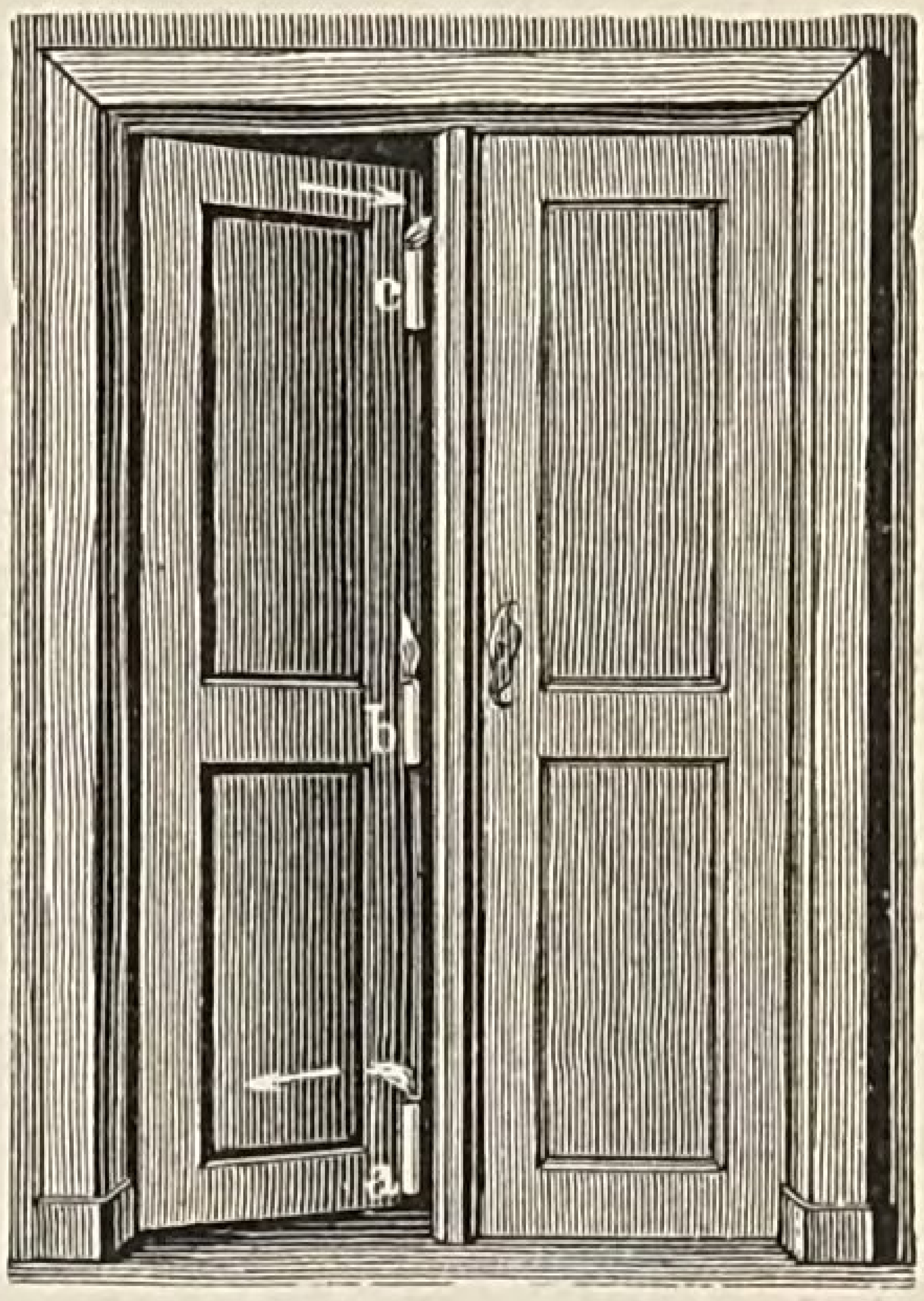
Für schwache und mittlere Windstärken empfiehlt sich die Windfahne von H. Wild

(Fig. 348), welche zugleich die Richtung anzeigt. Die zwischen den Schraubenspitzen *d*, *c* aufgehängte, leicht bewegliche Blechtafel *e* hat eine Länge von 30 und eine Breite von 15 cm und wiegt 200 g. Die an dem Kreisbogen angebrachten Stifte entsprechen nachfolgenden Graden und Windgeschwindigkeiten:

Nummer des Stiftes	1	2	3	4	5	6	7	8
Hebungswinkel . .	0^0	4^0	$15^1/_2{}^0$	31^0	$45^1/_2{}^0$	58^0	72^0	$80^1/_2{}^0$
Windgeschwindigkeit	0 m	2 m	4 m	6 m	8 m	10 m	14 m	20 m

Entstehung der Winde. Wenn man die Thür zwischen 188
einem warmen und einem kalten Zimmer ein wenig öffnet, Fig. 349, so strömt durch die Spalte oben warme Luft aus dem warmen in das kalte Zimmer, während unten kalte Luft in das geheizte Zimmer einströmt, wie man leicht mit Hüfe einer Kerzenflamme nachweisen kann. Auch im Grossen sieht man die Luft in den stärker erwärmten Gegenden aufsteigen und in der Höhe nach den kälteren abfliessen, während unten die Luft von den kälteren Gegenden den wärmeren zuströmt.

Fig. 349.



Ein einfaches Beispiel geben uns die Land- und Seewinde, welche man häufig an den Meeresküsten, namentlich aber auf den Inseln wahrnimmt. Einige Stunden nach Sonnenaufgang erhebt sich ein von dem Meere nach der Küste gerichteter Wind, der Seewind, weil das feste Land unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen stärker erwärmt wird als das Meer; über dem Lande steigt die Luft in die Höhe und fliesst oben nach dem Meere hin ab, während unten die Luft vom Meere gegen die Küsten strömt. Dieser Seewind ist anfangs schwach und nur an den Küsten selbst fühlbar, später nimmt er zu und zeigt sich dann auch auf dem Meere schon in grösserer Entfernung von der Küste; zwischen zwei und drei Uhr Nachmittags wird er am stärksten, nimmt dann wieder ab, und gegen Untergang der Sonne tritt eine Windstille ein. Nun erkaltet Land und Meer durch die Wärmestrahlung gegen den Himmelsraum, das Land erkaltet aber rascher als das Meer, und nun strömt die Luft in den unteren Regionen vom Lande nach dem Meere, während in den oberen Luftregionen eine entgegengesetzte Strömung stattfindet.

Zu den Ursachen, welche Luftströmungen, ja die heftigsten Stürme erzeugen können, ist auch eine schnelle Condensation des atmosphärischen Wasserdampfes zu zählen. Wenn man bedenkt, welch eine ungeheure Wassermasse während eines Platzregens in wenigen

Minuten zur Erde fällt, welch ungeheures Volumen dieses Wasser eingenommen haben muss, als es noch in Dampfgestalt in der Atmosphäre schwebte, so ist klar, dass durch die rasche Condensation dieser Wasserdämpfe eine bedeutende Luftverdünnung bewirkt wird, und dass die Luft von allen Seiten her mit Gewalt in den verdünnten Raum eindringen muss.

Oft sieht man die Wolken in anderer Richtung ziehen, als die ist, welche die Windfahnen zeigen, und oft ziehen die höheren Wolken in anderer Richtung als die tiefer schwebenden, woraus hervorgeht, dass in verschiedenen Höhen Luftströmungen nach verschiedener Richtung stattfinden.

189 **Passatwinde und Moussons.** Als Columbus auf seiner Entdeckungsreise nach Amerika seine Schiffe durch einen beständigen Ostwind fortgetrieben sah, wurden seine Gefährten mit Schrecken erfüllt, weil sie fürchteten, nimmer nach Europa zurückkehren zu können. Dieser in den Tropen beständig von Osten nach Westen wehende Wind, welcher so sehr das Erstaunen der Seefahrer des 15. Jahrhunderts erregte, ist der Passatwind. Die Schiffer benutzen diesen Wind, um von Europa nach Amerika zu segeln, indem sie von Madeira aus südlich bis in die Nähe des Wendekreises steuern, wo sie dann durch den Passat nach Westen getrieben werden.

Im Atlantischen Ocean erstreckt sich der Passatwind bis zum 29., im Grossen Ocean nur bis zum 25. Grade nördlicher Breite. In der nördlichen Hälfte der heissen Zone ist der Passatwind ein nordöstlicher; je mehr er sich aber dem Aequator nähert, desto mehr wird seine Richtung rein östlich, d. h. desto mehr bewegt sich die Luft genau von Osten nach Westen. Die Grenze des Passats ist in der südlichen Halbkugel weniger genau bestimmt, dort aber hat der Passat eine südöstliche Richtung, die mehr und mehr östlich wird, je mehr er gegen den Aequator vordringt.

Diese Winde wehen rund um die ganze Erde, doch sind sie in der Regel erst 50 Meilen weit vom festen Lande entschieden merklich.

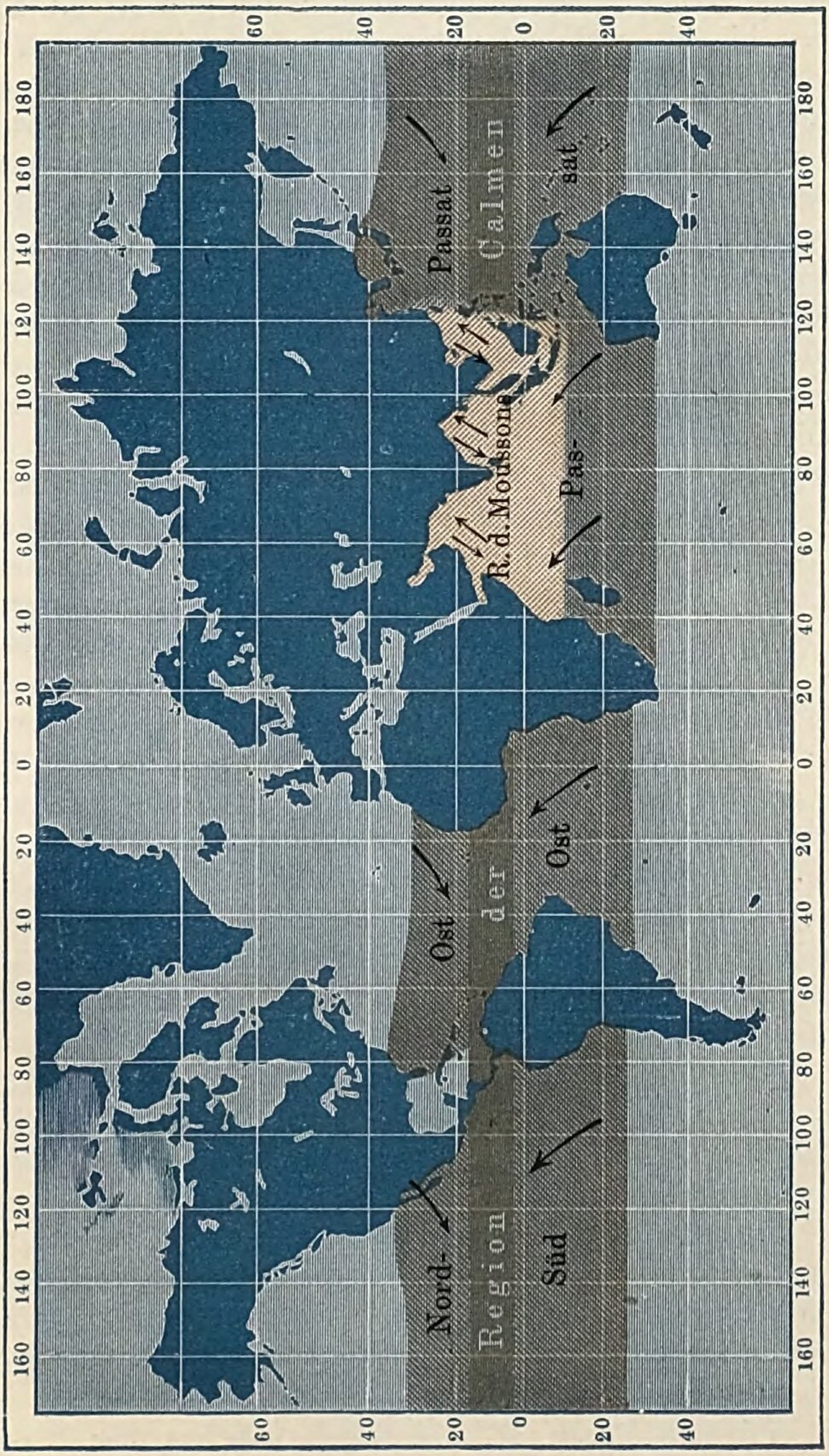
Da, wo der Nordostpassat der nördlichen und der Südostpassat der südlichen Hemisphäre zusammentreffen, combiniren sie sich zu einem rein östlichen Winde, der aber unmerklich wird, weil die horizontale Bewegung der durch die Intensität der Sonnenstrahlen stark erwärmten und deshalb mächtig aufsteigenden Luft eben durch die verticale Bewegung verdeckt wird. Es würde in diesen Gegenden eine fast vollkommene Windstille herrschen, wenn nicht die heftigen Stürme, welche die fast täglich unter Donner und Blitz stattfindenden Regengüsse begleiten, die Ruhe der Atmosphäre störten und das Wehen sanfter regelmässiger Winde unmöglich machten.

Diese Zone, welche die Passatwinde der beiden Hemisphären trennt, ist die Region der Calmen.

Das Kärtchen, Fig. 350, dient dazu, die Gegenden zu zeigen, in

welchen die Passatwinde herrschen. Die Mitte der Region der Calmen, welche im Durchschnitte eine Breite von 6° hat, fällt nicht, wie man wohl erwarten sollte, mit dem Aequator zusammen, sondern sie liegt

Fig. 350.



nördlich von demselben. Während unserer Sommermonate ist der Gürtel der Calmen breiter, und seine nördliche Grenze entfernt sich mehr vom Aequator, während die südliche Grenze sich nur wenig ändert.

Die Ursache davon, dass die Region der Calmen auf der nördlichen Hemisphäre liegt, ist wohl in der Configuration der Continente zu suchen.

Die Passatwinde lassen sich leicht erklären. Die Luft, welche in den Aequatorialgegenden stark erwärmt in die Höhe steigt, erhebt sich über die kälteren Luftmassen zu beiden Seiten und strömt oben nach den Polen hin ab, während unten die Luft von den Polen her dem Aequator zufliesst. Wenn die Erde keine Axendrehung hätte, so würde der Passatwind auf der nördlichen Halbkugel gerade von Norden nach Süden, auf der südlichen Hemisphäre aber in entgegengesetzter Richtung wehen. Nun aber dreht sich die Erde von Westen nach Osten, und das Luftmeer, welches sie umgiebt, theilt diese Rotationsbewegung.

Je näher ein Ort der Erdoberfläche den Polen liegt, desto langsamer wird er sich in dem während 24 Stunden zu beschreibenden Kreise fortbewegen, weil dieser Kreis um so kleiner ist, je weiter man sich vom Aequator entfernt. Demnach ist auch die Rotationsgeschwindigkeit der über der Erde ruhenden Luftmasse in der Nähe der Pole geringer als am Aequator; wenn nun eine Luftmasse aus höheren Breiten dem Aequator zugeführt wird, so langt sie mit geringerer Rotationsgeschwindigkeit über Ländern an, welche sich schneller von Westen nach Osten bewegen; in Beziehung auf diesen, unter ihr sich fortbewegenden Boden hat sie also eine Bewegung von Osten nach Westen. Diese Bewegung combinirt sich mit der gegen den Aequator hin fortschreitenden Bewegung auf der nördlichen Halbkugel zu einem Nordost-, auf der südlichen aber zu einem Südostwinde.

Die in den Aequatorialgegenden aufsteigende Luft fliesst in der Höhe nach beiden Seiten hin ab, um sich nach den Polen hin zu ergiessen. Die Richtung dieses oberen Passates ist natürlich der des unteren gerade entgegengesetzt, sie ist in der nördlichen Halbkugel eine südwestliche, in der südlichen Halbkugel eine nordwestliche.

Dass in den oberen Luftregionen wirklich ein Passat weht, welcher dem unteren entgegengesetzt ist, lässt sich durch Thatsachen beweisen; so wurde z. B. am 25. Februar 1835 bei einem Ausbruche des Vulcans von Cosiguina im Staate Guatimala die Asche bis in die obere Höhe des oberen Passates geschleudert, der sie in südwestlicher Richtung fortführte, so dass sie auf der Insel Jamaica niederfiel, obgleich in den unteren Regionen der Nordostpassat herrschte.

In grösserer Entfernung vom Aequator senkt sich der obere Passat mehr und mehr gegen die Erdoberfläche. Auf dem Gipfel des Piks von Teneriffa herrschen fast immer Westwinde, während am Meeresspiegel der untere Passat weht.

Im Indischen Ocean ist die Regelmässigkeit der Passatwinde durch die Configuration der Ländermassen, welche dieses Meer umgeben, namentlich aber durch den asiatischen Continent, gestört. Im südlichen Theile des Indischen Oceans zwischen Neuholland und Madagascar herrscht noch das ganze Jahr hindurch der Südost-

passat, in dem nördlichen Theile dieses Meeres aber weht während der einen Hälfte des Jahres ein beständiger Südwest-, während der anderen Hälfte des Jahres ein beständiger Nordostwind. Diese regelmässig abwechselnden Winde werden Moussons genannt.

Der Südwestwind weht vom April bis zum October, während der übrigen Monate des Jahres weht der Nordostwind.

Während in den Wintermonaten der asiatische Continent erkaltet, die Sonne aber in südlicheren Gegenden eine grössere Wärme erzeugt, muss natürlich ein Nordostpassat von dem kälteren Asien nach den heisseren Gegenden wehen. In dieser Zeit ist auch im Indischen Ocean der Nordostpassat von dem Südostpassate durch die Region der Calmen getrennt.

Während unseres Sommers wird das Wehen des Südostpassates zwischen Neuholland und Madagascar nicht gestört, in den nördlichen Theilen des Indischen Oceans aber, in welchen im Winter ein Nordostwind geherrscht hatte, wird dieser in einen Südwestwind verwandelt, weil sich nun der asiatische Continent sehr stark erwärmt, und also eine Luftströmung nach Norden hin veranlasst, welche durch die Rotation der Erde in einen Südwestwind verwandelt wird.

Winde in höheren Breiten. Der obere Passat, welcher die 190
Luft von den Aequatorialgegenden zurückführt, senkt sich, wie schon erwähnt wurde, immer mehr und erreicht endlich als Südwestwind den Boden; ausserhalb der Region der Passatwinde gehen daher die beiden Luftströmungen, welche die Luft von den Polen zum Aequator und vom Aequator zurück nach den Polen führen, nicht mehr über einander, sondern neben einander her, sie streben einander gegenseitig zu verdrängen, bald erlangt der Südwest, bald der Nordost die Oberhand, und bei dem Uebergange aus einer dieser Windrichtungen in eine andere sehen wir die Zwischenwinde nach allen Richtungen der Windrose wehen.

Obgleich auch in höheren Breiten Südwest und Nordost die herrschenden Winde sind, so findet zwischen ihnen doch keine so regelmässige periodische Abwechselung statt, wie bei den Moussons im Indischen Oceane.

Eine eigenthümliche Erscheinung ist jener Wind, welcher in der Schweiz unter dem Namen Föhn, in Tirol als „warmer Wind“ oder fälschlich als Sirocco bekannt ist und insbesondere im Frühling eine hervorragende meteorologische Rolle spielt. Sein Gebiet erstreckt sich vom Kamme der Alpen gegen Norden bis Schopfloch in Württemberg, im Westen bis Genf, im Osten bis Salzburg. Sein Herannahen wird durch niedrigen Barometerstand, tiefblaue Farbe des Himmels und grosse Durchsichtigkeit der Luft, sowie durch sehr hohe, lange, zerfaserte Wolkenstreifen verkündet. Die Temperatur steigt mit überraschender Schnelligkeit, manchmal um 20° C. innerhalb weniger Stunden; zugleich beobachtet man physiologische Wirkungen, wie z. B.

Beklommenheit des Athems, Kopfschmerzen und dergleichen. Der Sturm tritt dann meistens plötzlich auf. Von den beschneiten Bergkämmen wird der Schnee emporgewirbelt und die Höhen werden dadurch „geschwärzt“. Meistens dauert er einige Tage in unregelmässigen Stössen an, seine Richtung ist ziemlich genau von Süden nach Norden. Besonders auffallend ist seine grosse Trockenheit. Liegt Schnee auf den Strassen, so wird derselbe manchmal so rasch verdampft, dass kein Tropfen Wasser sichtbar wird. Unmittelbar an die Schneereste grenzt der staubtrockene Boden. Nach einigen Tagen trübt sich der Himmel, der Wind legt sich und es folgt ein Niederschlag. Manchmal aber „geht der Wind aus“, ohne dass er Regen bringt, worauf dann meist längeres heiteres Wetter folgt.

Südlich von der Alpenkette erscheint derselbe Wind feucht und bringt meist schon Niederschläge, während er gleichzeitig nördlich der Alpenkette trocken auftritt.

Der Ursprung dieses Windes wurde von einigen Geologen in die Sahara versetzt, deren erhitzter Wüstenboden seine Wärme an ihn abgebe; da sie unter Herbeiziehung der Annahme, dass die Sahara früher meerbedeckt gewesen, auf diese Weise das Schmelzen der Gletscher, welche früher eine riesige Ausdehnung hatten, zu erklären versuchten.

H. v. Helmholtz hat dann zuerst eine andere Erklärung der Eigenschaften dieses Windes gegeben, die sich auf die Principien der mechanischen Wärmetheorie stützt. Die Südwinde, welche die warme und feuchte Luft des Mittelmeeres nach Norden treiben und sie zwingen, zur Höhe der Alpenkämme emporzusteigen, wo der Luftdruck ein viel geringerer ist, erleiden durch die Ausdehnung eine beträchtliche Abkühlung und setzen, da das Maximum der Spannkraft ihrer Wasserdämpfe bei dieser niedrigen Temperatur überschritten wird, den grösseren Theil ihres Wassergehaltes als Regen und Schnee ab. Beim Niedersteigen in die nördlich gelegenen Thäler wird die Luft wieder verdichtet, hierdurch erwärmt und erlangt dadurch eine hohe relative Trockenheit. Auf diese Weise erklärt sich, dass derselbe Wind vorher feucht, dann wieder trocken, in der Höhe kalt, in der Tiefe warm auftritt. Die Rechnung ergiebt, dass Luft, welche auf den Kämmen der Alpen in circa 3000 m Höhe unter einem Drucke von 530 mm etwa 3° C. zeigt, beim Hinabstürzen in die Tiefe von 500 m Seehöhe, wo der Druck 713 mm beträgt, eine Temperatur von 26,6° C. erlangen kann.

Ganz ähnliche Winde entstehen unter ähnlichen Bedingungen in allen Gebirgsländern. Der Föhn wäre demnach als ein Zweig des gewöhnlichen Aequatorialstromes zu betrachten, der durch das Uebersteigen der Alpen getrocknet und dann beim Niedersinken erwärmt wird.

Die folgende Tabelle giebt die relative Häufigkeit der einzelnen Winde in verschiedenen Ländern an; sie giebt nämlich an, wie oft im Durchschnitte unter je 1000 Tagen ein jeder der acht Hauptwinde weht.

Länder	N.	N.-O.	O.	S.-O.	S.	S.-W.	N.-W.	W.
England	82	111	99	81	111	225	171	120
Frankreich	126	140	84	76	117	192	155	110
Deutschland	84	98	119	87	97	185	198	131
Dänemark	65	98	100	129	92	198	161	156
Schweden	102	104	80	110	128	210	159	106
Russland	99	191	81	130	98	143	166	182
Nordamerika	96	116	49	108	123	197	101	210

Gesetz der Winddrehung. Obgleich bei einer oberfläch- 191
lichen Betrachtung in unseren Gegenden die Aenderungen in der Windrichtung ganz regellos zu sein scheinen, so haben doch aufmerksamere Beobachter schon lange die Bemerkung gemacht, dass die Winde in der Regel in folgender Ordnung auf einander folgen:

S, SW, N, NW, N, NO, O, SO, S.

Am regelmässigsten lässt sich diese Drehung des Windes während des Winters beobachten; die mit diesen Umständen zusammenhängenden Veränderungen des Barometers und des Thermometers hat Dove sehr schön mit folgenden Worten geschildert:

„Wenn der Südwest, immer heftiger wehend, endlich vollkommen durchgedrungen ist, erhöht er die Temperatur über den Gefrierpunkt, es kann daher nicht mehr schneien, sondern es regnet, während das Barometer seinen niedrigsten Stand erreicht. Nun dreht sich der Wind nach West und der dichte Flockenschnee beweist ebenso gut den einfallenden kälteren Wind, als das rasch steigende Barometer, die Windfahne und das Thermometer. Mit Nord heitert der Himmel sich auf, mit Nordost tritt das Maximum der Kälte und des Barometers ein. Aber allmälig beginnt dieses zu fallen, und feine Cirri zeigen durch die Richtung ihres Entstehens den oben eingetretenen südlicheren Wind, den das Barometer schon bemerkt, wenn auch die Windfahne nichts davon weiss und noch ruhig Ost zeigt. Doch immer bestimmter verdrängt der südliche Wind den Ost von oben herab, bei entschiedenem Fallen des Quecksilbers wird die Windfahne *SO*, der Himmel bezieht sich allmälig immer mehr, und mit steigender Wärme verwandelt sich der bei *SO* und *S* fallende Schnee bei *SW* wieder in Regen. Nun geht es von Neuem an, und höchst charakteristisch ist der Niederschlag auf der Ostseite von dem auf der Westseite gewöhnlich durch eine kurze Aufhellung getrennt.“

Nicht immer lässt sich die Drehung des Windes so rein beobachten, wie es eben angeführt wurde, indem häufig ein Zurückspringen des Windes stattfindet; ein solches Zurückspringen wird aber weit häufiger auf der Westseite der Windrose beobachtet als auf der Ost-

seite. Eine vollständige Umdrehung des Windes in entgegengesetzter Richtung, nämlich von *S* nach *O*, *N*, *W*, wird in Europa höchst selten beobachtet.

Die Erklärung dieses Gesetzes ergiebt sich durch die Verallgemeinerung der Erklärung der Passatwinde.

Wird die Luft durch irgend eine Ursache von den Polen nach dem Aequator getrieben, so kommt sie von Orten, deren Rotationsgeschwindigkeit geringer ist, an andere Orte, welche eine grössere Rotationsgeschwindigkeit besitzen; ihre Bewegung erhält dadurch eine westliche Richtung, wie wir schon beim Passatwinde gesehen haben. Auf der nördlichen Halbkugel gehen deshalb die Winde, welche als Nordwinde entstehen, bei ihrem allmäligen Fortrücken durch *NO* in *O* über. Ist auf diese Weise ein Ostwind entstanden, so wird dieser, wenn die Ursache fortdauert, welche die Luft nach dem Aequator hintreibt, hemmend auf den Polarstrom wirken, die Luft wird die Rotationsgeschwindigkeit des Ortes annehmen, über welchem sie sich befindet, und wenn nun die Tendenz, nach dem Aequator zu strömen, immer noch fortdauert, so springt der Wind nach Norden zurück, und dieselbe Reihe von Erscheinungen wiederholt sich.

Wenn aber, nachdem die Polarströme eine Zeit lang geherrscht haben und die Windrichtung östlich geworden ist, Aequatorialströme eintreten, so wird der Ostwind durch Südost nach Süd umschlagen. Wenn die Luft von Süden nach Norden fortströmt, so gelangt sie mit der grösseren Rotationsgeschwindigkeit derjenigen Parallelkreise, welche dem Aequator näher liegen, an Orte, welche eine geringere Rotationsgeschwindigkeit haben; sie wird also der von Westen nach Osten rotirenden Erdoberfläche mit noch grösserer Rotationsgeschwindigkeit gleichsam voraneilen, die südliche Windrichtung wird allmälig südwestlich und dann ganz westlich werden müssen. Bei fortdauernder Tendenz der Luft, nach dem Pole zu strömen, wird der Wind alsbald wieder nach Süd zurückspringen, gerade so, wie der Ost nach Norden zurückspringt; wenn aber die Aequatorialströmung durch eine Polarströmung verdrängt wird, so schlägt der Westwind durch Nordwest nach Westen um.

Auf der südlichen Halbkugel muss der Wind in entgegengesetzter Richtung umschlagen.

Wo in den Tropen die Passatwinde wehen, giebt es an der Erdoberfläche selbst gar keine vollständige Drehung, die Richtung des Passates wird nur bei seinem Vordringen immer mehr östlich.

In der Region der Moussons findet im Laufe eines ganzen Jahres nur eine einzige Drehung statt. Man sieht also, dass die Windverhältnisse der Tropen der einfachste Fall des Drehungsgesetzes sind.

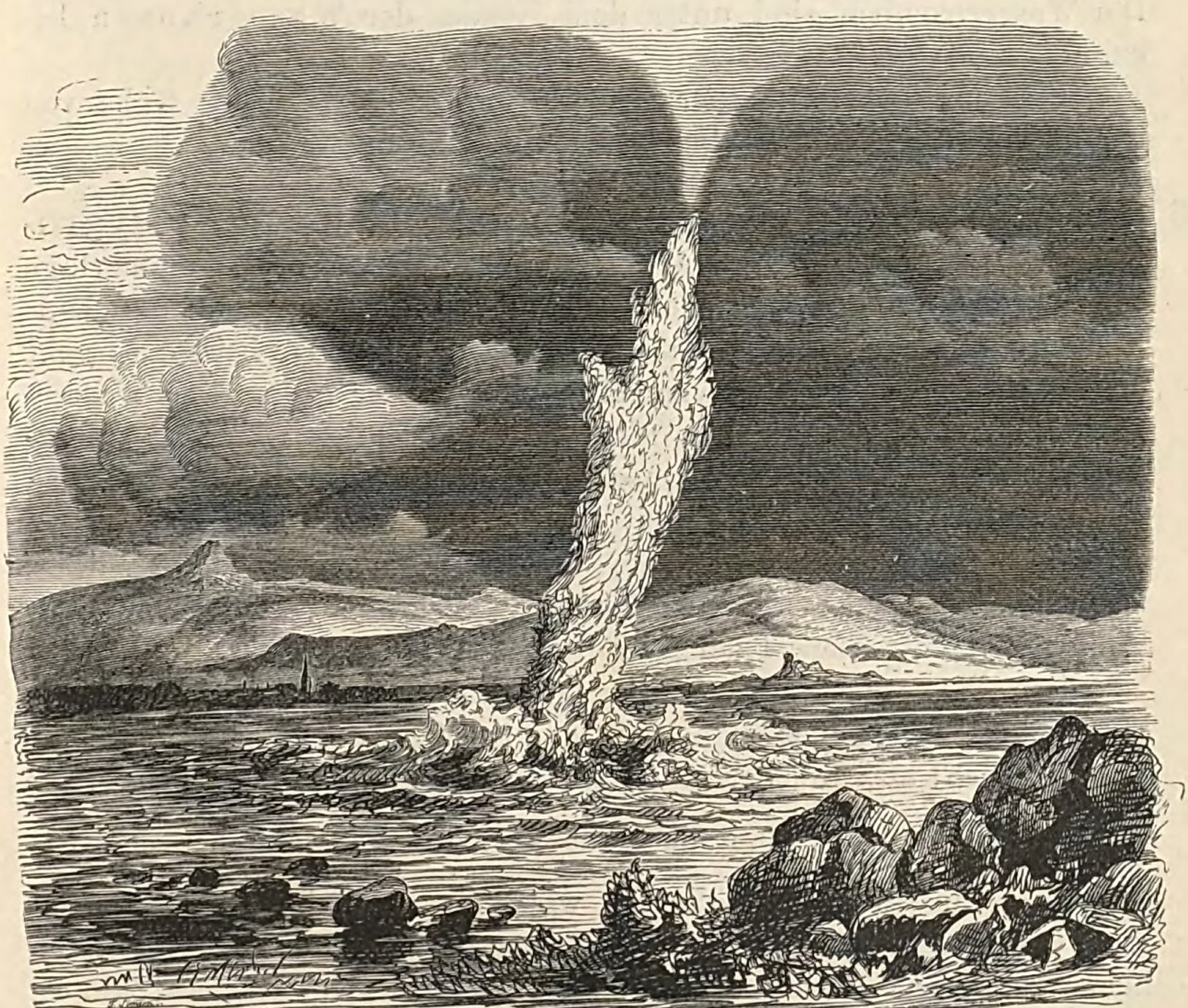
192 **Stürme.** Die Stürme sind Folgen einer bedeutenden Störung im Gleichgewichte der Atmosphäre, und höchst wahrscheinlich rührt

die Störung von einer raschen Condensation der Wasserdämpfe her, wie dies schon oben angedeutet wurde.

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Stürme meistens als grosse fortschreitende Wirbel zu betrachten sind.

In den Tropen wüthen die Stürme ungleich heftiger als in höheren Breiten; die Zerstörungen der Orkane, welche man in Amerika mit dem Namen Tornados bezeichnet, sind wahrhaft fürchterlich. So wurden z. B. durch den Sturm, welcher am 26. Juli 1825 Guadeloupe

Fig. 351.



verwüstete, solid gebaute Häuser umgerissen; Kanonen wurden bis zur Brüstung der Batterie, auf welcher sie standen, fortgeschleudert, ein Brett von ungefähr 1 m Länge, 20 cm Breite und 2 cm Dicke wurde mit solcher Geschwindigkeit durch die Luft gejagt, dass es den Stamm eines Palmbaumes, welcher ungefähr $^1/_2$ m im Durchmesser hatte, durch und durch bohrte.

Oft sieht man bei ruhigem Wetter, wie Sand und Staub durch den Wind in wirbelnder Bewegung fortgeführt werden. Bei herannahenden Gewittern sieht man schon grössere Luftwirbel der Art, welche Staub, Blätter, Stroh etc. mit in die Höhe nehmen. Die Tromben sind nichts Anderes als solche Wirbel in grösserem Maassstabe; sie werden in der

Regel durch den Kampf zweier in den oberen Luftregionen in entgegengesetzten Richtungen wehender Winde erzeugt. Sie bilden gewöhnlich einen Doppelkegel; der obere Theil desselben, dessen Spitze herabgesenkt ist, besteht aus einer Wolkenmasse, während der untere Kegel, dessen Spitze nach oben gerichtet ist, aus Wasser besteht, wenn das Meteor auf dem Meere oder über Seen und Flüssen sich bildet, oder aus Sand und sonstigen festen Körpern, wenn die Trombe über das Land hinzieht. Tromben sind im Stande, Bäume zu entwurzeln, Häuser abzudecken, Balken mehrere hundert Schritte weit fortzuschleudern etc. Die Wassertromben sind unter dem Namen der Wasserhosen bekannt.

Fig. 351 (a. v. S.) stellt eine im Jahre 1858 in der Nähe von Königswinter auf dem Rheine beobachtete Wasserhose dar.

193 **Absolute und relative Feuchtigkeit der Luft; Hygrometer, Psychrometer.** Wenn man an einem heissen Sommertage eine mit Wasser gefüllte Schale ins Freie stellt, so sieht man die Quantität des Wassers rasch abnehmen: es verdunstet, das heisst, es geht in Dampfgestalt über und verbreitet sich in der Luft. Der Wasserdampf ist, wie jedes andere farblose durchsichtige Gas, für unsere Blicke unsichtbar, das Wasser scheint, indem es verdunstet, gänzlich verschwunden zu sein.

Das in der Luft verbreitete Wasser wird erst wieder sichtbar, wenn es, in seinen flüssigen Zustand zurückkehrend, Nebel oder Wolken, Regentropfen, Thau oder Reif bildet.

Den Wassergehalt der Luft kann man auf zweierlei Weise ausdrücken. Entweder man giebt das Gewicht des Wasserdampfes p (in Grammen) an, welcher in 1 cbm der Luft enthalten ist (absolute Feuchtigkeit), oder man sucht das Verhältniss $\frac{p}{P}$ zwischen dem Gewichte des in einem Luftquantum wirklich vorhandenen Dampfquantums p und dem des bei derselben Temperatur im höchsten Falle möglichen Quantums P (relative Feuchtigkeit). Die letztere Zahl ist daher nie grösser als Eins. Um Brüche zu vermeiden, pflegt man diese relative Feuchtigkeit gewöhnlich in Procenten der Maximalfeuchtigkeit anzugeben, d. h. man drückt sie durch die Zahl $100\,\frac{p}{P}$ aus, und nennt diese den Feuchtigkeitsgrad. Z. B. es seien in 1 cbm Luft 4,91 g Wasserdampf enthalten, dann ist die absolute Feuchtigkeit gleich 4,91. Wäre die Temperatur der Luft gleich 20° C., so könnten darin laut Tabelle S. 254 pro Liter im höchsten Falle 0,00001731 kg, also im Cubikmeter 17,31 g Wasserdampf aufgenommen werden. Die relative Feuchtigkeit wäre also dann

$$= \frac{4,91}{17,31} = 0,28,$$

der Feuchtigkeitsgrad = 28. Die relative Feuchtigkeit ist also ausser von der Wassermenge auch noch von der Temperatur abhängig, da die Maximalfeuchtigkeit, welche dabei gleich Eins (oder 100) gesetzt wird, mit der Temperatur zunimmt. Vollständig trockene Luft hat die absolute und die relative Feuchtigkeit gleich Null.

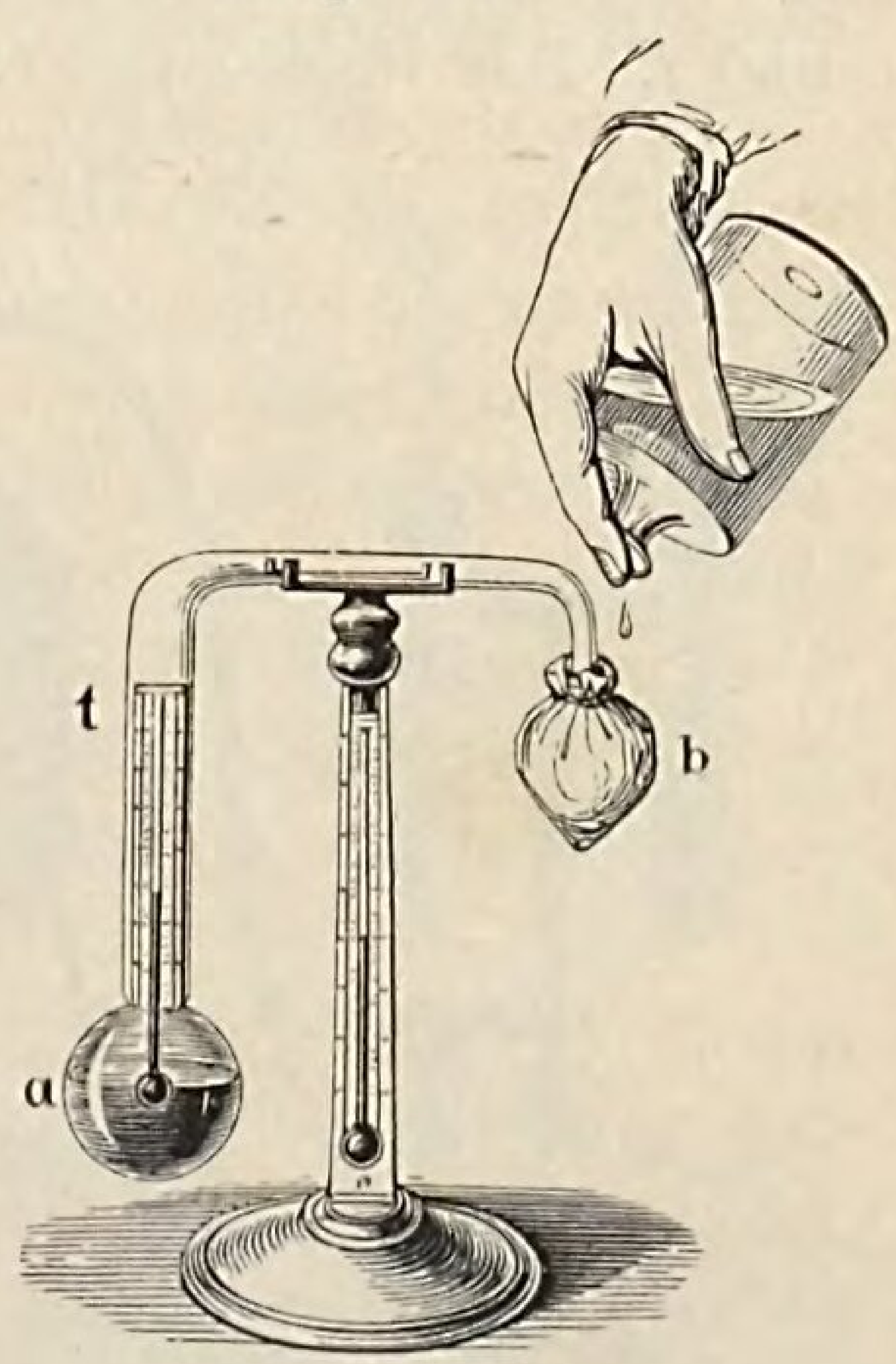
Die absolute Feuchtigkeit kann direct bestimmt werden, indem man ein gemessenes Luftquantum durch Röhren streichen lässt, welche mit Schwefelsäure oder mit Chlorcalcium gefüllt sind, und den zurückgehaltenen Wasserdampf direct wiegt. Diese Methode ist zwar genau, aber zu umständlich, um häufig angewendet zu werden.

Leichter ist es, die relative Feuchtigkeit zu ermitteln, indem man sich auf das jedenfalls sehr nahe richtige Gesetz stützt, dass bei gleicher Temperatur sich die Spannkräfte des Wasserdampfes in der Luft verhalten wie die vorhandenen Dampfmengen. Nennen wir also wieder p die wirklich vorhandene, P die grösstmögliche Dampfmenge, dann f die wirklich vorhandene, F die Maximalspannkraft für dieselbe Temperatur, so ist

$$\frac{p}{P} = \frac{f}{F}$$

die relative Feuchtigkeit, also $100 \frac{f}{F}$ der in Procenten ausgedrückte Feuchtigkeitsgrad. F ist stets aus den Spannkraftstabellen S. 209, 212 bekannt, sobald die Temperatur t bekannt ist, f dagegen muss durch den Versuch ermittelt werden. Dazu giebt es zwei Methoden. Eine erste Methode beruht darauf, dass man die zu untersuchende Luft abkühlt, bis sie den Sättigungspunkt (Thaupunkt) erreicht hat. Man findet so die Temperatur τ, für welche die Spannung f die Maximalspannung ist und braucht daher nur für τ die Maximalspannung den Tabellen zu entnehmen, um f zu erhalten. Auf diesem Princip beruht das Condensationshygrometer, welches wir Fig. 352 in seiner älteren Form von Daniell abbilden. Dasselbe besteht aus einer gekrümmten Glasröhre, welche mit zwei Kugeln endigt; die eine, a, ist entweder vergoldet oder mit einer ganz dünnen glänzenden Platinschicht überzogen, die andere ist mit einem Läppchen feiner Leinwand umwickelt. Die Kugel a ist zur Hälfte mit Aether gefüllt und enthält ein kleines Thermometer, dessen Theilung in die Röhre t hineinragt. Der Apparat ist vollkommen luftleer. Wenn man nun Aether auf die Kugel b tröpfelt, so wird sie durch die Verdampfung

Fig. 352.



des Aethers erkaltet, im Inneren derselben werden Aetherdämpfe condensirt und dadurch eine Verdampfung des Aethers in der Kugel *a* bewirkt, indem der Aether aus der wärmeren Kugel *a* in die kältere *b* überdestillirt. Bei der Dampfbildung in der Kugel *a* wird aber ebenfalls Wärme gebunden und sie beschlägt sich endlich mit einem zarten Thau.

Die in diesem Moment abgelesene Temperatur im Inneren der Kugel *a* ist also der Thaupunkt, das heisst, jene Temperatur τ, für welche die vorhandene unbekannte Spannkraft f das Maximum ist. Diese Spannkraft kann demnach jetzt aus den Tabellen aufgesucht werden. Ebenso entnimmt man den Tabellen die Maximalspannkraft F für die Temperatur t des anderen Thermometers, welches die Temperatur der Luft zeigt und rechnet dann $100 \frac{f}{F}$.

Z. B. hat man beobachtet die Lufttemperatur $t = 20$, dazu gehört $F = 17{,}391$ mm (S. 209), den Thaupunkt habe man gefunden zu $\tau = 5$, dazu gehört $f = 6{,}534$ mm, mithin ist der Feuchtigkeitsgrad

$$= 100 \cdot \frac{6{,}534}{17{,}391} = 37{,}6.$$

Régnault hat, einer Idee Döbereiner's folgend, den Apparat verbessert, indem er ihm die in Fig. 353 dargestellte Einrichtung gab. *a* und *b* sind zwei Glasröhren, deren untere Enden durch Gefässe von polirtem Silber verschlossen sind; in beide taucht durch einen Kork ein in $1/_{10}$ Grad getheiltes Thermometer *c* und *t*. Das linksseitige Gefäss enthält ausser-

Fig. 353.

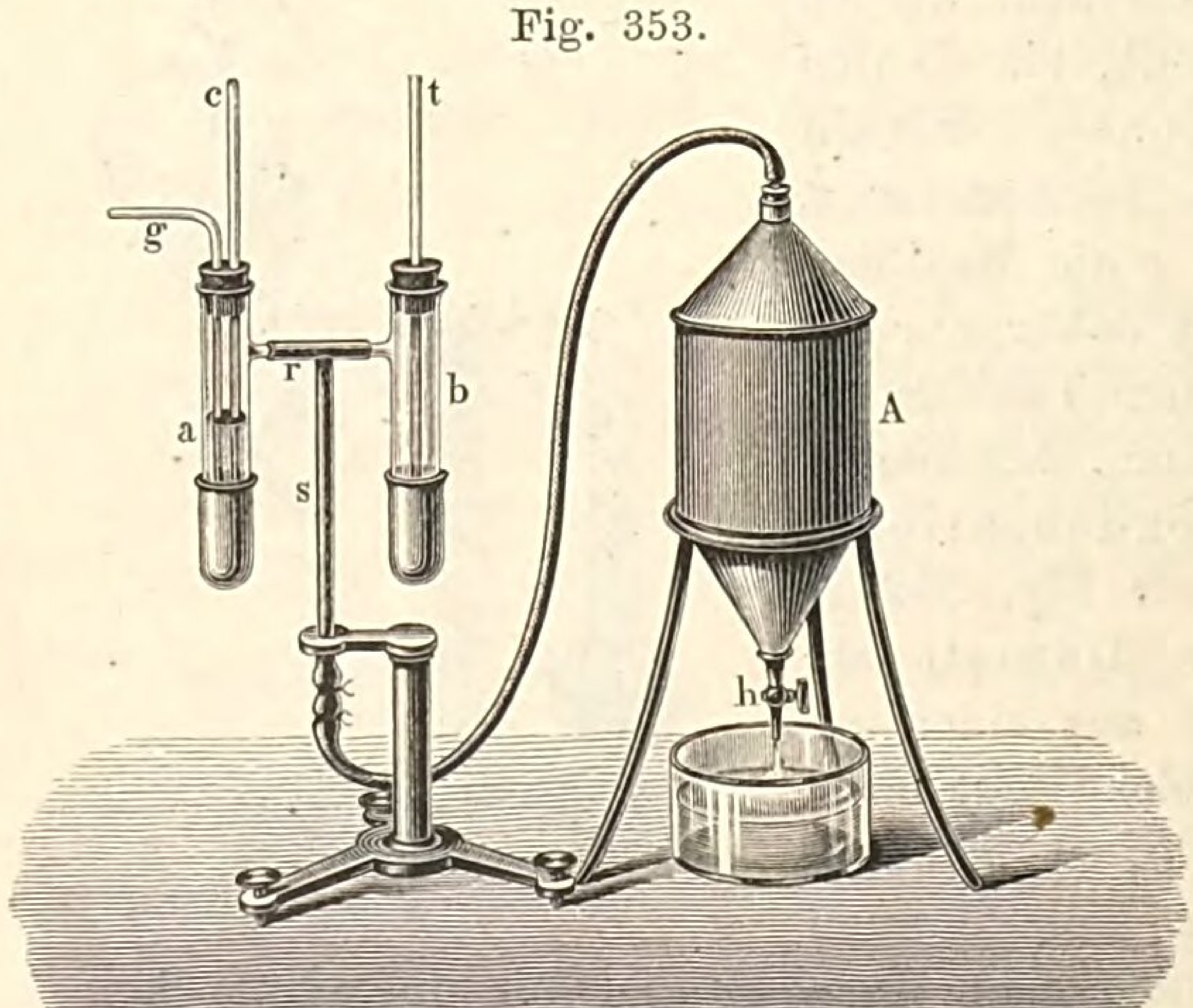
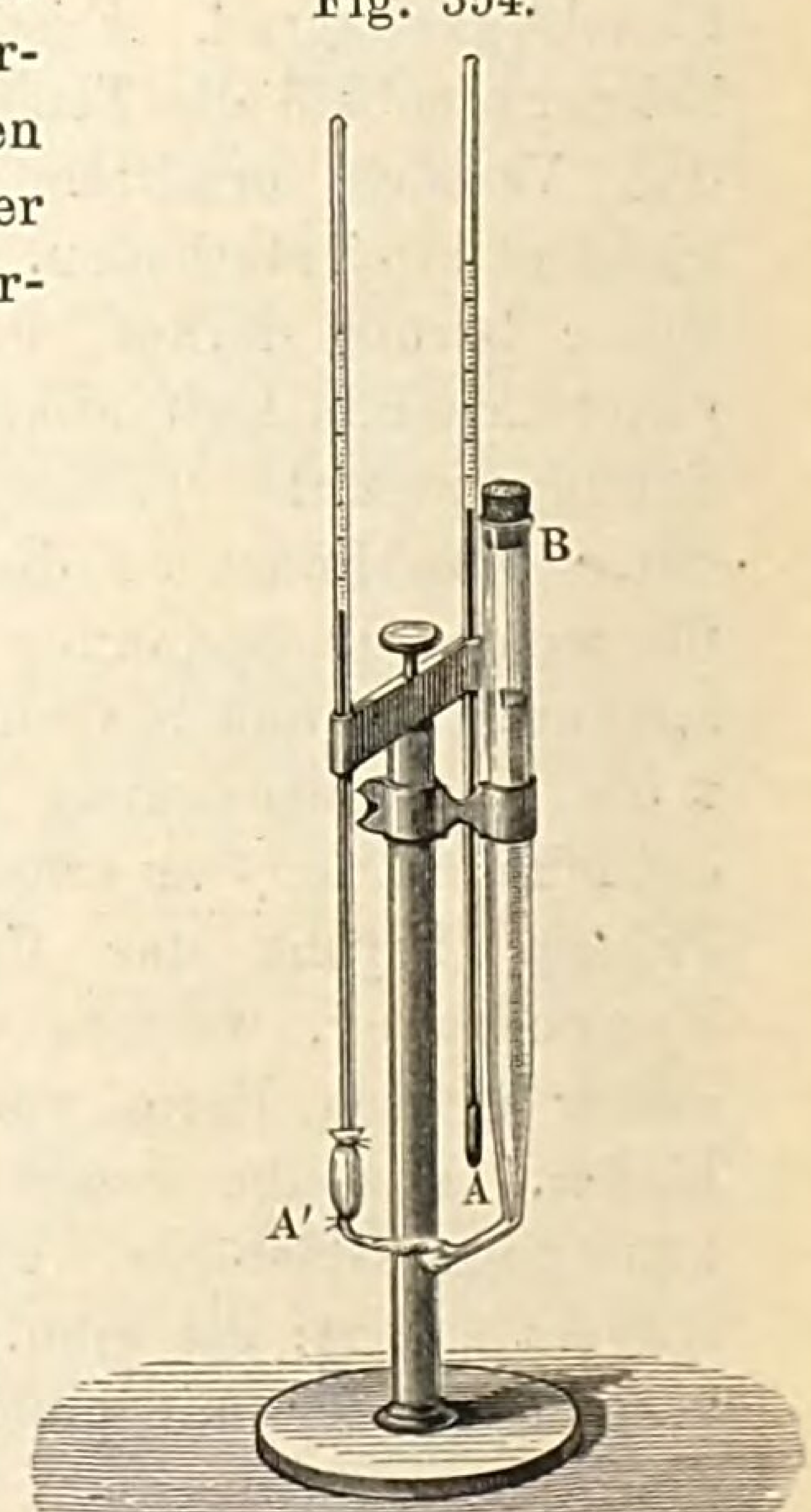


Fig. 354.



dem eine Quantität Aether, unter dessen Oberfläche ein oben und unten offenes Glasröhrchen *g* mündet. Beim Oeffnen des Hahns *h* saugt dann der Aspirator *A* durch die Seitenröhre *r* über *s* Luft und Aetherdämpfe

fort, während durch das Röhrchen g Luftblasen in den Aether eindringen. Die dadurch hervorgebrachte rasche Verdampfung des Aethers kühlt denselben alsbald so weit ab, dass sich das Silbergefäss bethaut; der Thaupunkt lässt sich durch den gleichzeitigen Anblick des nichtbethauten Silbergefässes daneben scharf erkennen. Man regulirt nun den Ausfluss bei h so, dass der Thau an der Grenze zwischen Kommen und Verschwinden gehalten wird und liest mittelst Fernrohrs die zugehörigen Temperaturen τ und t ab.

Wesentlich verschieden von der beschriebenen Methode ist jene von August. Sein Apparat, Fig. 354, unter dem Namen August's Psychrometer sehr verbreitet, besteht aus zwei an einem und demselben Gestelle befestigten Thermometern; die Kugel des einen ist mit einem feinen Leinwandläppchen umgeben, während die Kugel des anderen frei bleibt; wenn man die Hülle der einen Thermometerkugel mit Wasser befeuchtet, so wird das Wasser verdunsten. Die Verdunstung des Wassers ist aber von einer Wärmebindung begleitet, in Folge deren das umwickelte Thermometer sinkt. Da andererseits desto mehr Wärme aus der Umgebung aufgenommen wird, je tiefer die Temperatur sinkt, so muss es endlich zu einem Gleichgewichtszustande kommen, bei dem das feuchte Thermometer ebensoviel durch Verdampfung an Wärme verliert, als es durch Leitung gewinnt; die dann vorhandene Temperatur desselben heisst die Nasskälte und ist mit dem Thaupunkte nicht zu verwechseln. Wenn die Luft vollkommen mit Feuchtigkeit gesättigt ist, so wird kein Wasser verdampfen können, die beiden Thermometer stehen alsdann gleich hoch; ist aber die Luft nicht mit Wasserdampf gesättigt, so wird das umwickelte Thermometer sinken, und zwar um so tiefer, je weiter die Luft von ihrem Sättigungspunkte entfernt ist. Aus der Temperaturdifferenz der beiden Thermometer $t - t'$, welche man die psychrometrische Differenz zu nennen pflegt, kann man dann zunächst die Spannkraft f der Luft auf folgende Weise wenigstens angenähert erhalten.

Es ist klar, dass diese Differenz desto grösser sein muss, je mehr die Spannkraft f unter der Maximalspannkraft S für die Temperatur t' des kälteren Thermometers liegt, denn je grösser die Differenz $S - f$, desto rascher muss die Verdampfung, desto stärker die Abkühlung des nassen Thermometers sein.

Wir werden daher die Differenz $t - t'$ der Differenz $S - f$ direct proportional setzen dürfen. Andererseits nimmt die Verdampfung mit steigendem Luftdruck ab, daher setzen wir die Differenz $t - t'$ dem Barometerstande B verkehrt proportional. Bezeichnen wir demnach mit K eine Constante, so ist

$$K\,(t - t') = \frac{S - f}{B},$$

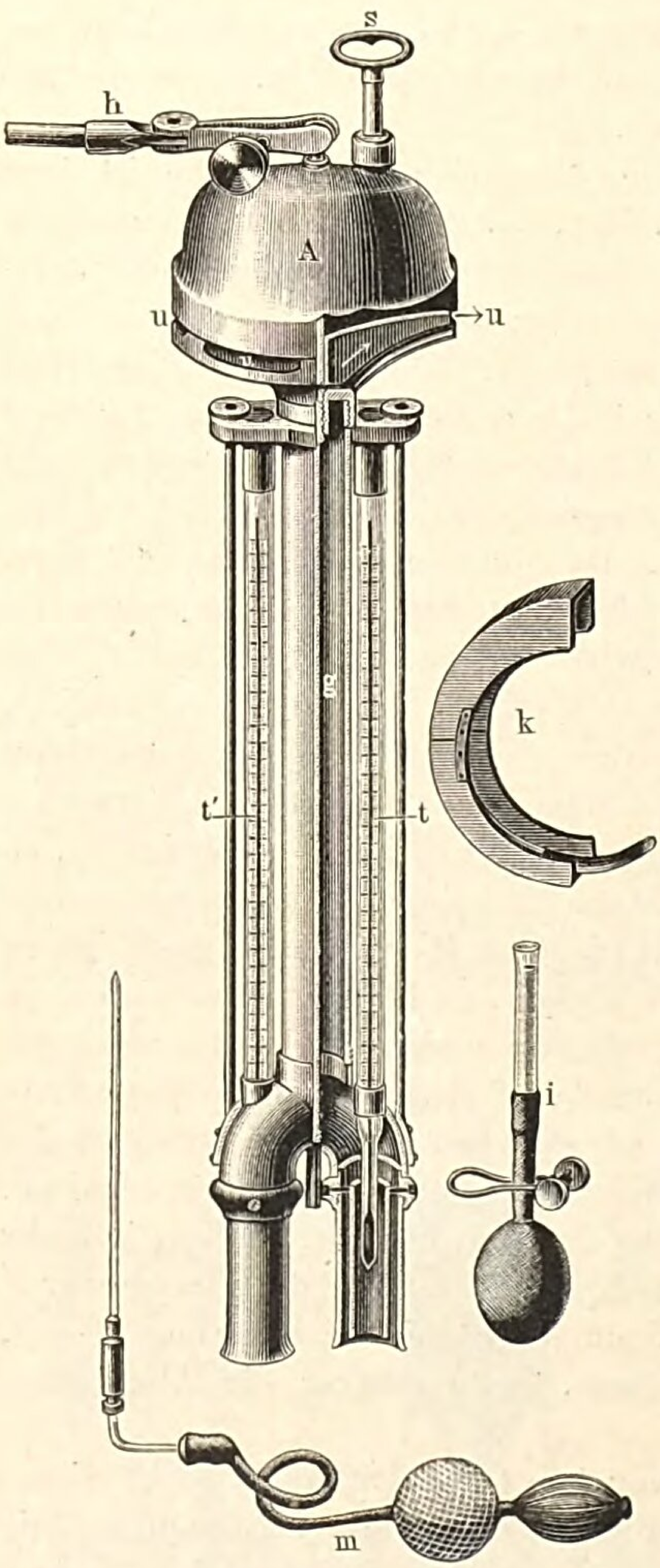
woraus

$$f = S - K\,(t - t')\,B$$

folgt. K wurde durch Versuche zwischen 0,00074 und 0,0013 gefunden und sollte eigentlich für jede Localität eigens durch Controlbestim-

mungen ermittelt werden. Man kann dafür im Mittel 0,00095 setzen. In der Regel bedient man sich zur Berechnung einer der zahlreichen eigens für das Psychrometer berechneten Tafeln[1]).

Fig. 355.



Dr. med. Th. Deneke in Hamburg[2]) empfiehlt für ärztliche Zwecke als besonders geeignet das Schleuderpsychrometer nach Dr. Schubert[3]). Dasselbe besteht aus einem trockenen und einem mit feuchter Hülle versehenen Thermometer, welche am oberen Ende so aufgehängt sind, dass man sie im Kreise herumschwingen kann. Nach 100 Schwingungen hat das Instrument sicher einen constanten Stand angenommen und wird sofort abgelesen. Für K wird dann der Werth 0,000706 genommen. Man kann auch mit einem einzigen Thermometer auslangen, das man zuerst trocken, dann feucht an einer Schnur herumschwingt. Diese Methode ist etwa fünfmal genauer als die mit dem ruhig stehenden Psychrometer, bei welchem die stagnirenden Luftschichten das Resultat trüben können.

Weniger einfach, aber empfehlenswerther ist das Assmann'sche Aspirationspsychrometer, das wir in der Construction von R. Fuess beistehend abbilden. Die Fig. 355 zeigt das Instrument theilweise geöffnet. Man erkennt daran die folgenden Bestandtheile:

1) Eine genauere Theorie hat Pernter in seinen Psychrometerstudien, Wien. Akad. Ber. 1882, II, veröffentlicht, doch genügt für gewöhnlich die Régnault'sche Formel. Der Coëfficient K wird inconstant, wenn B weit unter 760 mm sinkt, auch wird die Bestimmung ungenau, wenn t' sich dem Nullpunkte nähert und noch mehr, wenn das Wasser gefriert.

2) Zeitschr. f. Hygiene 1, 47, 1886.

3) Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1896, Heft 22.

t und *t'* das trockene und feuchte Thermometer.

g eine Röhre, die sich unten in zwei Röhren gabelt, welche die Gefässe der beiden Thermometer umhüllen.

A einen durch ein Uhrwerk in Gang zu setzenden Schraubenflügelaspirator, welcher die Luft an den unteren Röhrenmündungen einsaugt und bei *u* hinaustreibt.

s den Schlüssel zum Aufziehen des Uhrwerkes.

h einen Schraubendorn zum Befestigen des Instrumentes.

i die Befeuchtungsvorrichtung, bestehend aus Gummiball voll destillirten Wassers mit Quetschhahn und Glasrohr.

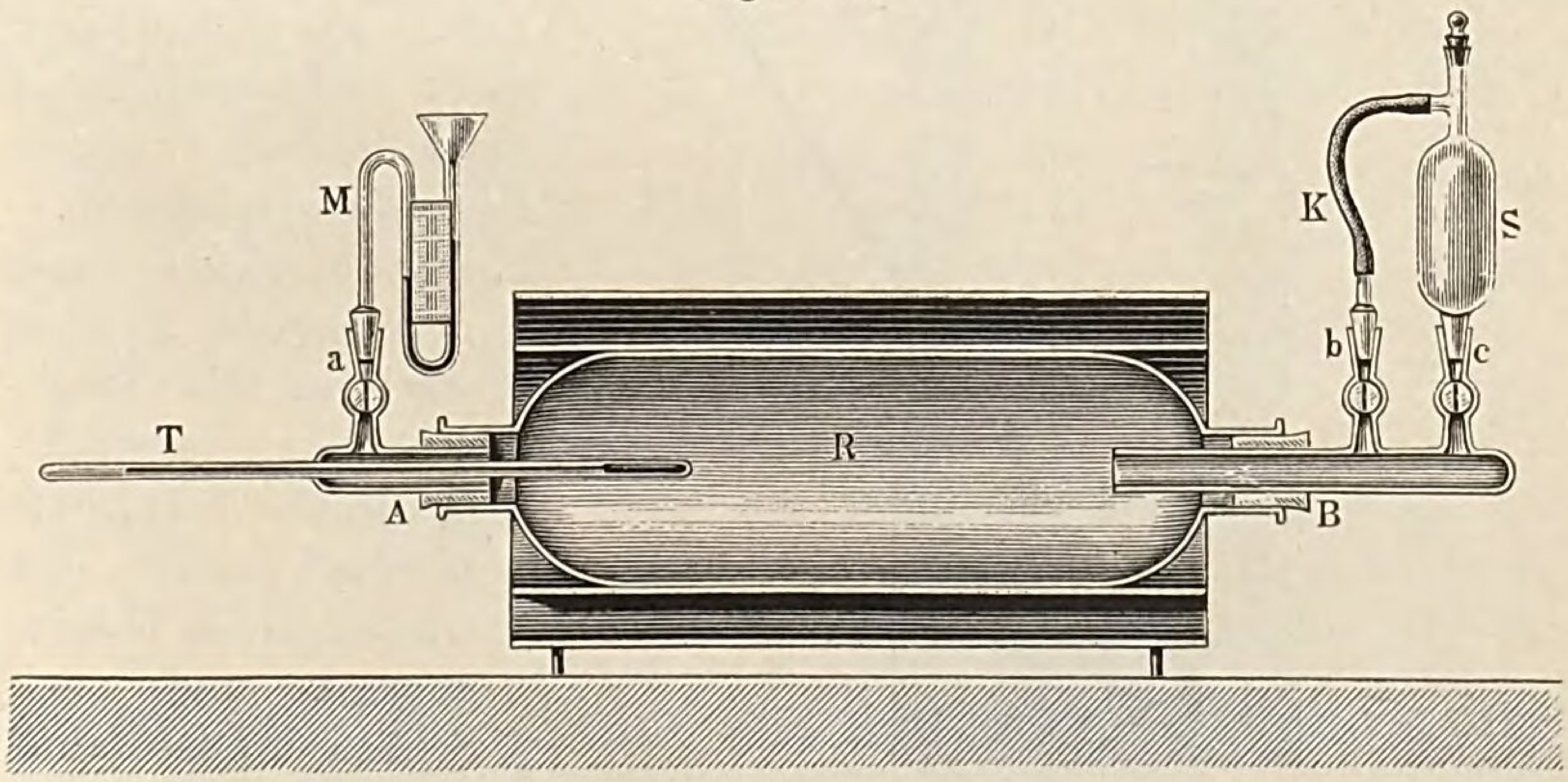
k eine Windschutzvorrichtung, welche bei starkem Winde aufzusetzen ist.

m ein Gebläse zur Reserve, falls einmal der Aspirator versagen sollte.

Das Instrument ist durch glänzende Politur und durch die Art der Umhüllung gegen die Einwirkung directen Sonnenlichtes geschützt und braucht daher nicht im Schatten aufgehängt zu werden, doch ist Wärmestrahlung von unten her zu vermeiden.

Nach vorgenommener Befeuchtung des mit Musselin überzogenen Thermometergefässes zieht man das Uhrwerk auf und liest im Sommer mindestens nach zwei, im Winter mindestens nach fünf Minuten die Thermometer ab. Nach 15 bis 20 Minuten muss neu befeuchtet werden. Das Instrument ist nicht zu dauerndem Aufenthalt im Freien bestimmt, da es dadurch die Politur einbüssen würde. Es wird erst zur jeweiligen Beobachtung im Freien aufgehängt, eventuell auch mit

Fig. 356.



ausgestrecktem Arme gehalten, wobei darauf zu achten, dass der Wind nicht vom Körper gegen das Instrument gehe. Dem Instrumente ist übrigens eine Gebrauchsanweisung beigegeben.

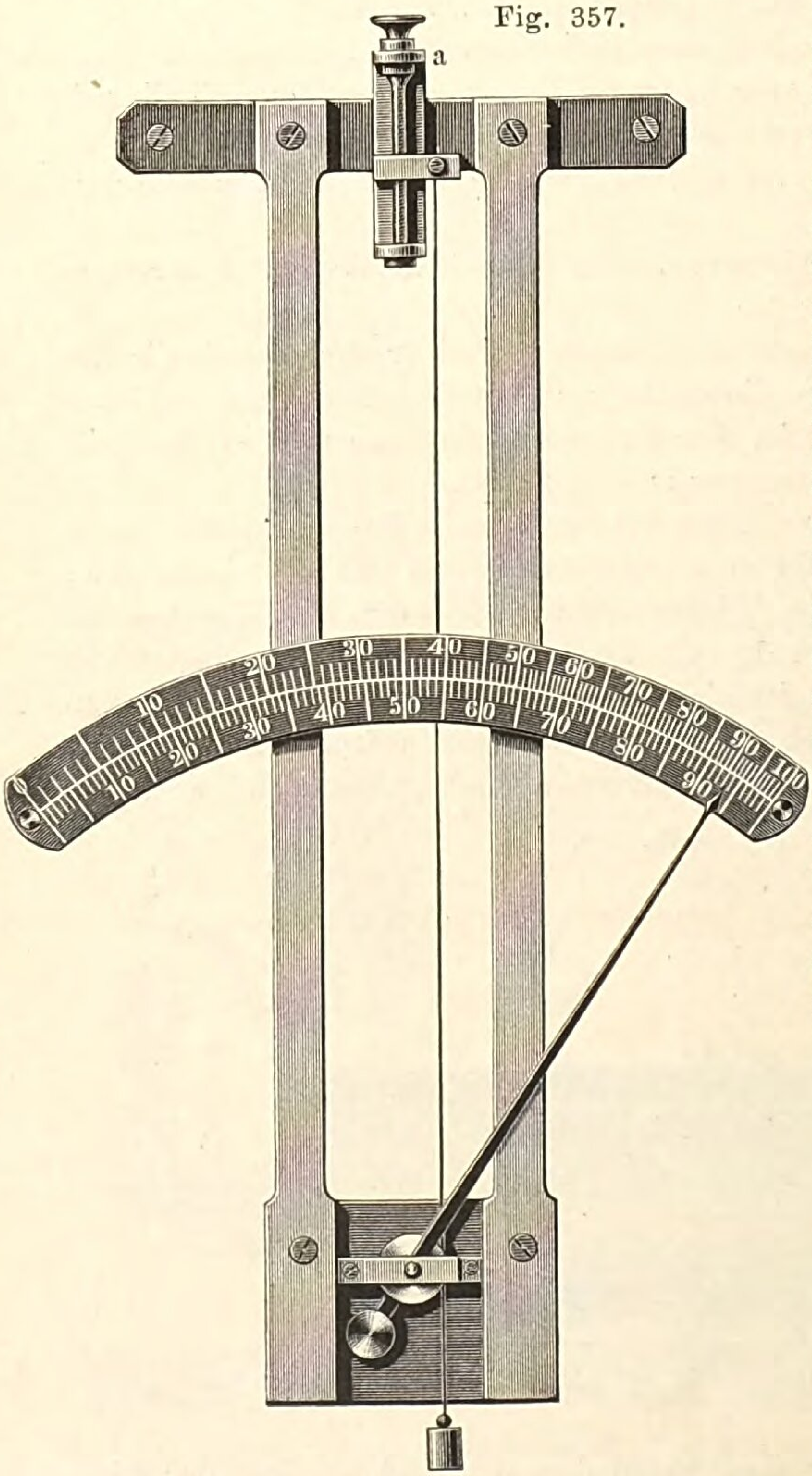
Eine theoretisch sehr einfache Methode zur Bestimmung der Spannkraft f besteht darin, dass man ein abgesperrtes Quantum der

zu untersuchenden Luft von ihrem Wasserdampf durch Absorption mit Schwefelsäure befreit und dann beobachtet, um wie viel sich der Gesammtdruck verringert hat. Offenbar muss die Druckverminderung gleich f sein.

Auf dieses Princip ist Edelmann's Hygrometer[1]) gegründet (Fig. 356 a. v. S.). Dasselbe besteht aus dem Glasgefässe *R*, welches durch zwei Kautschukpfropfen *A* und *B* verschlossen und in ein doppelwandiges Gefäss aus Weissblech eingeschoben werden kann; dem Thermometer *T* mit der Glasröhre, dem Glashahn und dem Glasconus *a*, in welchen das Manometer *M* einzusetzen ist; endlich aus dem Glasrohr mit den beiden Hähnen und Conussen *b* und *c*, wovon erstere mit dem Kautschukschlauch *K*, letztere mit dem Glasgefässe *S* verbunden werden. *K* und *S* communiciren unter sich, wie die Figur zeigt. Die Ausführung einer Messung erfordert folgende Operationen.

1. Der gereinigte und getrocknete Apparat wird in die Blechumhüllung gesteckt, die Kautschukpfröpfe werden sammt den Glaseinsätzen hineingepresst und nach Schliessung des Hahns *b* wird durch die geöffneten Hähne *a* und *c* mittelst angesteckten Schlauches die Luft des Beobachtungsortes durchgesaugt.

Fig. 357.



1) Neuere Apparate f. naturwissenschaftliche Schule u. Forschung 1879.

2. Man schliesst alle Hähne, verbindet den Schlauch K mit dem Gefäss S und setzt das Manometer M, dann den Conus von K und endlich den von S in die Hohlconusse a, b, c.
3. Man füllt das Gefäss S mit Schwefelsäure und verschliesst dasselbe luftdicht.
4. Man öffnet alle Hähne, so dass Schwefelsäure eintritt und ebenso viel Volum Luft verdrängt. Nach kurzer Zeit kann man am Manometer M die Spannkraftverminderung ablesen.

Nach dem Versuche wird der Apparat zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, endlich mit Aether ausgewaschen und durch einen Luftstrom getrocknet.

A. Matern[1]) hat ein von obigem abweichendes Hygrometer beschrieben. Zwei Gefässe, mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, communiciren durch ein Manometer. Man sättigt hierauf die Luft im Inneren des einen Gefässes mit Wasserdampf und beobachtet die eingetretene Druckdifferenz. Näheres am citirten Orte.

Endlich haben wir noch ein älteres, in neuester Zeit wieder in Gebrauch gekommenes Hygrometer, nämlich das Haarhygrometer von Saussure zu beschreiben, welches sich darauf gründet, dass das menschliche Haar, wie manche andere organische Stoffe, Wasser aus der feuchten Luft anzieht und sich dadurch verlängert.

Das Haar ist mit seinem oberen Ende befestigt, das andere Ende aber ist um eine mit zwei Rinnen versehene Rolle geschlungen, während in der anderen Rinne um die Rolle ein Seidenfaden geschlungen ist, an welchem ein kleines Gewicht hängt, durch welches das Haar beständig gespannt erhalten wird. An der Axe der Rolle ist ein Zeiger befestigt, welcher an einem Gradbogen hin- und hergeht, wenn die Rolle durch die Verlängerung oder Verkürzung des Haares gedreht wird.

Wenn sich das Instrument in feuchter Luft befindet, so absorbirt das Haar viel Wasserdampf und wird dadurch länger, in trockener Luft aber verkürzt es sich, wodurch natürlich der Zeiger bald nach der einen, bald nach der anderen Seite gedreht wird.

Derjenige Punkt der Scala, auf welchen sich der Zeiger einstellt, wenn sich das Instrument in vollkommen trockener Luft befindet, ist der Nullpunkt der Scala, derjenige Punkt dagegen, auf welchen der Zeiger in einer ganz mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre deutet, wird mit 100 bezeichnet und der Zwischenraum zwischen diesen beiden Punkten in 100 gleiche Theile getheilt.

Fig. 357 zeigt ein Haarhygrometer, wie dasselbe von Herrmann und Pfister in Bern verfertigt wird. Das Instrument hat zwei Scalen. Die obere Scala giebt den Feuchtigkeitsgrad in Procenten, die untere theilt nach Saussure den Zwischenraum zwischen den äussersten

[1]) Wied. Ann. 9, 147.

Stellungen in 100 gleiche Theile. Diese beiden Scalen differiren von einander beträchtlich. Nach Gay-Lussac gilt folgende Tabelle für die Umwandlung der Saussure'schen Haarhygrometergrade in Feuchtigkeitsgrade.

Haarhygrometer-grade	Feuchtigkeitsgrade	Haarhygrometer-grade	Feuchtigkeitsgrade
0	0	60	36,28
10	4,57	70	47,19
20	9,45	80	61,22
30	14,78	90	79,09
40	20,78	100	100,00
50	27,79		

Die an einem Haarhygrometer aufgetragene Scala der Feuchtigkeitsgrade kann daher nicht gleich weit abstehende Scalentheile besitzen. Man bedient sich dieses Instrumentes als Ergänzung zum Psychrometer bei jenen tiefen Temperaturen unter Null, wo das letztere Instrument in Folge Eisbildung unverlässlich wird.

Klinkerfues hat durch eine sinnreiche Combination zweier Haare ein Hygrometer construirt, dessen Scala aus gleich weit abstehenden Theilstrichen besteht, indem er durch den Mechanismus die Abweichungen compensirte. Wir können hier aus Raummangel die Theorie und die Construction des Klinkerfues'schen Bifilar-Hygrometers nicht besprechen [1]).

194 **Tägliche und jährliche Variationen im Wassergehalte der Luft.** Da bei hoher Temperatur mehr Wasserdampf in der Luft verbreitet sein kann, indem mit steigender Wärme das Wasser an der Oberfläche der Gewässer und vom feuchten Boden mehr und mehr verdunstet, so lässt sich wohl erwarten, dass der Wassergehalt der Luft im Laufe eines Tages ab- und zunehmen wird.

Durch Versuche mit den oben beschriebenen Instrumenten hat man ermittelt, dass sich im Allgemeinen die Menge des Wasserdampfes in der Luft vermehrt, wenn von Sonnenaufgang an die Temperatur steigt; jedoch dauert dies nur bis 9 Uhr, wo ein durch die starke Erwärmung des Bodens veranlasster aufwärts steigender Luftstrom die Dämpfe mit in die Höhe nimmt, so dass der Wassergehalt der unteren Luftschichten geringer wird, obgleich bei immer zunehmender Wärme die Bildung der Dämpfe fortdauert. Die Abnahme dauert bis

[1]) Dasselbe wird von W. Lambrecht in Göttingen angefertigt. Auch ein nach Koppe's Vorschrift von Hattinger in Zürich angefertigtes Haarhygrometer wird empfohlen (Oesterr. Zeitschr. f. Meteorologie 1878, S. 49).

gegen 4 Uhr; von da ab nimmt der Wassergehalt der unteren Luftschichten wieder zu, weil nun die nach oben gerichtete Luftströmung aufhört, den sich bildenden Wasserdampf wegzuführen; jedoch dauert diese Zunahme nur bis gegen 9 Uhr Abends, weil dann die immer mehr sinkende Lufttemperatur der ferneren Dampfbildung eine Grenze setzt.

Im Winter, wo die Wirkung der Sonne weniger intensiv ist, verhält sich die Sache anders; im Januar beobachtet man nur ein Maximum des Wassergehaltes der Luft um 2 Uhr Nachmittags und ein Minimum zur Zeit des Sonnenaufganges.

Wir sagen: „die Luft ist trocken", wenn das Wasser rasch verdunstet und wenn befeuchtete Gegenstände durch dieses rasche Verdunsten schnell trocken werden; dagegen sagen wir: „die Luft ist feucht", wenn befeuchtete Gegenstände an der Luft nur langsam oder gar nicht trocknen, wenn die geringste Temperaturerniedrigung feuchte Niederschläge bewirkt, und wenn etwas kältere Gegenstände sich mit Feuchtigkeit überziehen. Wir nennen also die Luft trocken, wenn sie weit von ihrem Sättigungspunkte entfernt ist, feucht dagegen, wenn der Thaupunkt der Lufttemperatur sehr nahe liegt; mit diesem Urtheile über die Trockenheit oder Feuchtigkeit der Luft verbinden wir also durchaus kein Urtheil über den absoluten, sondern nur über den relativen Wassergehalt der Luft. Wenn an einem heissen Sommertage bei einer Temperatur von 25° C. jedes Cubikmeter Luft 13 g Wasserdampf enthält, so sagen wir, die Luft sei sehr trocken; denn bei dieser Temperatur könnte jedes Cubikmeter Luft 22,5 g Wasserdampf enthalten, oder die Luft müsste bis auf 15° erkaltet werden, um bei unverändertem Wassergehalte gesättigt zu sein. Wenn dagegen im Winter bei einer Temperatur von + 2° jedes Cubikmeter Luft nur 6 g Wasserdampf enthält, so ist die Luft sehr feucht, weil die Luft für die herrschende Temperatur beinahe vollständig mit Wasserdampf gesättigt ist und die geringste Temperaturerniedrigung schon einen Niederschlag zur Folge hat.

In diesem Sinne können wir sagen, dass zur Zeit des Sonnenaufganges die Luft am feuchtesten sei, obgleich der absolute Wassergehalt geringer ist, als zu jeder anderen Tageszeit. Gegen 3 Uhr Nachmittags ist im Sommer die Luft am trockensten.

Der absolute Wassergehalt der Luft ist wie die mittlere Lufttemperatur im Januar ein Minimum, er nimmt bis zum Juli zu, wo er sein Maximum erreicht, dann aber nimmt er wieder ab, bis zum Ende des Jahres.

Obgleich nun der Wassergehalt der Luft im Sommer grösser ist als im Winter, so sagt man doch, die Luft sei im Sommer trockener, weil sie im Sommer durchschnittlich weiter von ihrem Sättigungspunkte entfernt ist.

195 **Die Luftfeuchtigkeit in klimatischer und sanitärer Beziehung.** Dem Physiker wird oft die Frage vorgelegt, welcher Feuchtigkeitsgrad der Gesundheit am zulässigsten sei. Obwohl das eine Frage ist, welche in ein Lehrbuch der Hygiene gehört, so wollen wir doch die Gelegenheit, eine nützliche Kenntniss zu verbreiten, nicht vorübergehen lassen, ohne wenigstens einige Winke darüber zu geben, da die Sache ja doch mit der Klimatologie und Meteorologie nahe zusammenhängt.

Die Hygieniker[1]) lehren uns, dass die „relative Feuchtigkeit" in weiten Grenzen variiren kann, ohne dass dies dem Organismus schädlich wird. Sie ist also für sich allein kein geeignetes Maass für die gesunde Beschaffenheit der Luft. Auch nicht die Gesammtmenge des an der Körperoberfläche und von der Lunge abgegebenen Wassers kommt in Betracht, da der Organismus die Fähigkeit hat, sich den jeweiligen Umständen anzupassen. Wohl aber scheint das Austrocknen der Schleimhäute in den Luftwegen, weil dadurch nervöse Reize, Hyperämien, Läsionen und in Folge der letzteren Invasionen von Krankheitskeimen begünstigt werden, schädlich zu sein. In letzterer Beziehung ist insbesondere häufiger Wechsel zwischen Feuchtwerden und Austrocknen nachtheilig, wogegen dauernde Trockenheit nicht schadet. Das Austrocknen hängt nun aber vor Allem von der Differenz $F - f$ ab, d. i. von der Differenz der möglichen maximalen und der wirklich vorhandenen Spannkraft der Wasserdämpfe. Man nennt diese Grösse das Sättigungsdeficit.

Die relative Feuchtigkeit kann nur bei gleichen Temperaturen als Maassstab für die Verdunstung dienen. Folgendes Beispiel mag dies erläutern:

Bei	0^0	und	100	Proc. relativer Feuchtigkeit	enthält 1 cbm Luft	5 g	Wasser
„	30^0	„	100	„ „	„ dagegen	31 g	„

Einer Aenderung der relativen Feuchtigkeit um 1 Proc. entsprechen daher bei 0^0 0,05 g Wasser, dagegen bei 30^0 0,3 g Wasser. Mithin bei 30^0 sechsmal so viel.

Dass die relative Feuchtigkeit kein Maassstab für die Beurtheilung der Gesundheit eines Klimas ist, geht aus folgenden Thatsachen hervor. An der durch ihre günstigen sanitären Verhältnisse berühmten Riviera kommen Extreme der relativen Feuchtigkeit vor wie im Wüstenklima. So haben z. B. Genua, S. Remo im Winter und Frühling oft nur 8 bis 13 Proc. relative Feuchtigkeit, während in Aegypten selbst während des schrecklichen Chamsinwindes 13 bis 19 Proc. herrschen.

In Nordamerika ist die relative Feuchtigkeit ebenso gross, wie in Mitteldeutschland, und dennoch die Luft sehr austrocknend. Diese

[1]) Dr. med. Th. Deneke, l. c.

scheinbaren Widersprüche heben sich, wenn man das Sättigungsdeficit in Vergleich zieht.

Bei einer relativen Feuchtigkeit von 10 Proc. ist bei einer Temperatur von 10° das Sättigungsdeficit = 8,25 mm, dagegen bei einer Temperatur von 40°, wie sie der Chamsin hat, = 49,4, also sechsmal so gross. Das erstere wird bei uns kaum lästig empfunden, das letztere wirkt verhängnissvoll.

Der hygienische Unterschied zwischen Land- und Seeklima beruht nicht allein auf den geringeren Temperaturextremen des letzteren, sondern auch auf dem geringeren Sättigungsdeficit desselben. Vergleichen wir zu diesem Zwecke die Orte Borkum und Darmstadt. Die Werthe der absoluten Feuchtigkeit, der relativen Feuchtigkeit und des Sättigungsdeficits sind z. B. im Juli in diesen Städten folgende:

Borkum (Seeklima)

Absolute Feuchtigkeit	relative Feuchtigkeit	Sättigungsdeficit
12,0	8,2	2,6

Darmstadt (Landklima)

Absolute Feuchtigkeit	relative Feuchtigkeit	Sättigungsdeficit
11,1	6,8	5,3

Wie die Zahlen lehren, sind absolute und relative Feuchtigkeit an beiden Orten nicht sehr verschieden, dagegen das Sättigungsdeficit in Darmstadt doppelt so gross als in Borkum.

Den Werth 5,3 mm bezeichnet Dr. Deneke als obere Grenze des für längere Zeitdauer der Gesundheit zuträglichen Sättigungsdeficits. Für kürzere vorübergehende Dauer hält derselbe Autor das in Berlin bei östlichen Winden im Juli auftretende Mittel des Sättigungsdeficits 8,0 bis 9,0 mm, welches aber bereits eine gewisse Belästigung bringt, als die äusserste zulässige Grenze. Leider wird dieselbe oft nicht eingehalten. Wir finden nämlich in Schulen mit Luftheizung oft Sättigungsdeficite von 12 bis 16, ja 18 mm, d. h. wir setzen unsere Kinder einem förmlichen Wüstenklima aus. Die im Freien in Folge der niedrigen Temperatur ihres Wassergehaltes fast ganz beraubte Luft wird den Heizkörpern zugeführt und erlangt, wenn nicht künstlich für genügende Wasserzufuhr gesorgt wird, durch die höhere Temperatur den schädlichen Grad von Trockenheit. Es sollte daher in solchen Räumen ein Psychrometer aufgestellt werden, und jedesmal, sobald das Sättigungsdeficit 5,3 mm zu übersteigen beginnt, für Zufuhr von Wasserdampf oder Herabsetzung der Temperatur gesorgt werden. Ueber 8 mm sollte dieses Sättigungsdeficit auf keinen Fall steigen [1]).

[1]) Prof. D. Rubner hat im Archiv f. Hygiene **11**, 137, 1890 eine grössere Arbeit aus dem hygienischen Institute Marburgs publicirt, in welcher

196 **Der Thau.** Es ist oben auf S. 734 bemerkt worden, wie der feine Thau auf der glänzenden Kugel des Daniell'schen Hygrometers entsteht, wenn diese Kugel erkaltet wird. Ebenso erklärt sich die Thaubildung im Grossen.

Wenn nach Sonnenuntergang der Himmel heiter und die Luft ruhig bleibt, so müssen die verschiedenen Gegenstände auf der Erdoberfläche durch die nächtliche Strahlung gegen den Himmelsraum mehr und mehr erkalten, ihre Temperatur sinkt um zwei, drei, ja manchmal um sieben bis acht Grade unter die Temperatur der Luft herab. Man kann sich davon überzeugen, wenn man ein Thermometer an einem heiteren windstillen Sommerabend zwischen die Grashalme einer Wiese oder in einer sternhellen Winternacht auf die Oberfläche des Schnees hält. Das Thermometer steht hier mehrere Grade niedriger, als wenn man es über ein Meter hoch über dem Boden frei in der Luft aufhängt.

Die durch Ausstrahlung erkalteten Körper der Erdoberfläche erniedrigen auch die Temperatur der sie zunächst umgebenden Luftschichten, und wenn diese bis zum Thaupunkt erkaltet sind, so wird sich ein Theil des in ihnen enthaltenen Wasserdampfes in Form von feinen Tröpfchen an die kalten Körper ansetzen.

Da nicht alle Körper gleiches Wärmestrahlungsvermögen haben, so erkalten auch einige stärker als andere, und so kommt es, dass manche Körper stark mit Thau überzogen sind, während andere fast ganz trocken bleiben. Gras und Blätter erkalten besonders stark durch die nächtliche Strahlung, theils weil sie ein sehr starkes Strahlungsvermögen besitzen, theils aber auch, weil sie frei in die Luft hineinragen, so dass ihnen vom Boden aus nur wenig Wärme zugeleitet werden kann; man findet sie deshalb stärker bethaut als Steine und den nackten Boden.

Eine Wolkendecke, welche den Himmel überzieht, hindert die Thaubildung, weil sie die nächtliche Strahlung hindert. Auch wenn ein nur etwas lebhafter Wind weht, thaut es nicht, weil er beständig von Neuem warme Luft mit der Bodenoberfläche in Berührung bringt, wodurch derselben fortwährend Wärme zugeführt wird und die Luft vorbeistreicht, ehe sie bis zum Thaupunkte erkaltet werden kann.

Der Reif ist nichts Anderes als gefrorener Thau. Wenn der Körper, an welchem sich der condensirte Wasserdampf absetzt, unter 0^0 erkaltet ist, so kann er sich nicht mehr in flüssiger Gestalt, sondern nur in Form von Eisnadeln absetzen.

gezeigt wird, dass auch das Sättigungsdeficit nicht unter allen Umständen maassgebend sei, da die Wirkung auf den Organismus noch von anderen sehr verwickelten Bedingungen abhänge. Die Erörterung derselben fällt ausserhalb der Aufgaben unseres Buches. Wir glauben, dass vor der Hand die sorgfältigere Einhaltung der oben gegebenen Regel schon ein wichtiger Fortschritt wäre.

Nebel und Wolken. Wenn die Wasserdämpfe, aus einem 197
Topfe mit kochendem Wasser aufsteigend, sich in der kälteren Luft verbreiten, so werden sie alsbald verdichtet, es entsteht der Schwaden, welcher aus einer Menge kleiner Wasserkügelchen besteht, die in der Luft schweben. Man nennt diesen Schwaden auch öfters Dampf, doch ist es kein eigentlicher Dampf mehr, wenigstens kein Dampf im physikalischen Sinne des Wortes, denn es ist ja verdichtetes Wassergas.

Wenn die Verdichtung der Wasserdämpfe nicht durch Berührung mit kalten, festen Körpern, sondern durch die ganze Masse der Luft hindurch vor sich geht, so entstehen Nebel, welche im Grossen dasselbe sind wie der Schwaden, den wir über kochendem Wasser sehen.

Nebel entstehen jeder Zeit, wenn die mit Wasserdämpfen gesättigte Luft auf irgend eine Weise durch ihre ganze Masse hindurch unter ihren Thaupunkt erkaltet wird, wenn also die mit Wasserdampf gesättigte wärmere Luft durch Windströmungen an kältere Orte hingeführt, oder wenn sie mit kälteren Luftmassen gemengt wird.

Eine eigenthümliche Erscheinung sind die „trockenen Nebel". Man hat oft bemerkt, dass insbesondere in der Nähe von grossen Städten Nebel auftreten, welche durchaus nicht mit Wasserdampf gesättigt sind, sondern nur 80 Proc., ja sogar nur 46 Proc. relative Feuchtigkeit zeigen.

Nach Frankland erklärt sich dies durch das Vorhandensein von geringen Mengen Steinkohlentheer oder ähnlichen öligen Substanzen, welche die Wasserkügelchen des Nebels mit einem dünnen Häutchen überziehen und deren Vergasung verhindern. Man kann eine ähnliche Wirkung dieser Stoffe beobachten, wenn man Wasser damit bedeckt; ja es kann durch dieselben das Verdampfen von nahe zum Siedepunkte erhitzten Flüssigkeiten verhindert werden. Der reizende Geruch, den manchmal der Nebel zeigt, sowie seine manchmal auftretende gelbliche Farbe stehen damit offenbar im Zusammenhange. Die zahlreichen Feuerstätten für Steinkohlen erklären zur Genüge die Anwesenheit von Steinkohlentheer in der Atmosphäre.

Die Wolken sind nichts Anderes als Nebel, welche in den höheren Luftregionen schweben, sowie denn Nebel nichts sind als Wolken, welche auf dem Boden aufliegen. Oft sieht man die Gipfel der Berge in Wolken eingehüllt, während die Wanderer auf diesen Bergspitzen sich mitten im Nebel befinden.

Auf den ersten Anblick scheint es unbegreiflich, wie die Wolken in der Luft schweben können, da sie doch aus Wassertheilchen bestehen, welche offenbar schwerer sind, als die umgebende Luft. Da das Gewicht derselben im Vergleich zu ihrer Oberfläche sehr gering ist, so muss die Luft ihrem Falle einen bedeutenden Widerstand entgegen setzen; sie können sich jedenfalls nur sehr langsam herab-

senken. Somit müssen aber doch die Wassertheilchen, wenn auch sehr langsam, sinken, und man sollte demnach meinen, dass bei ruhigem Wetter sich die Wolken doch endlich bis auf den Boden herabsenken müssten.

Die bei ruhigem Wetter allerdings herabsinkenden Wassertheilchen können aber den Boden nicht erreichen, weil sie bald in wärmere, nicht mit Dämpfen gesättigte Luftschichten gelangen, in welchen sie sich wieder in Dampf auflösen, und dem Blicke entschwinden; während sich aber unten die Wassertheilchen auflösen, werden an der oberen Grenze neue gebildet, und so scheint die Wolke unbeweglich in der Luft zu schweben.

Wir haben eben die Wolken in ganz ruhiger Luft betrachtet. In bewegter Luft werden sie der Richtung der Luftströmung folgen müssen; ein Wind, welcher sich in horizontaler Richtung fortbewegt, wird die Wolken auch in horizontaler Richtung fortführen, und ein aufsteigender Luftstrom wird sie mit in die Höhe nehmen, sobald seine Geschwindigkeit grösser ist als die Geschwindigkeit, mit welcher die Wassertheilchen in ruhiger Luft herabfallen würden. So erklärt sich denn auch durch die aufsteigenden Luftströme das Steigen des Nebels.

Das Aussehen der Wolken ist, je nachdem sie höher oder tiefer schweben, je nachdem sie mehr oder weniger dicht, auf diese oder jene Weise beleuchtet sind etc., gar mannigfaltig. Howard hat unter den verschiedenen Wolken folgende Hauptarten unterschieden.

1. Die Federwolke, *cirrus*, besteht aus sehr zarten, bald mehr streifigen, bald mehr locken- und federartigen Fasern, welche nach schönem Wetter zuerst am Himmel erscheinen. In Fig. 358 sieht man sie in dem Eck oben rechts bis herunter, wo die zwei Vögel schweben. Bei trockenem Wetter sind die Federwolken mehr streifig, bei feuchtem mehr verwaschen.

2. Die Haufenwolke, *cumulus*, welche in unserer Figur gerade unter die Federwolke gezeichnet ist, bildet grosse halbkugelförmige Massen, welche auf horizontaler Basis zu ruhen scheinen. Diese Wolken erscheinen vorzugsweise im Sommer; manchmal thürmen sich Haufenwolken zu malerischen Gruppen zusammen und bieten dann, von der Sonne beschienen, den Anblick ferner Schneegebirge.

3. Die Schichtwolken, *stratus*, sind horizontale Wolkenstreifen (in unserer Figur unter dem *cumulus*), welche vorzugsweise bei Sonnenuntergang mit ausserordentlicher Farbenpracht erscheinen.

Diese Grundformen gehen auf mannigfaltige Weise in einander über. Howard hat diese Uebergangsformen durch die Namen *cirro-cumulus*, *cirro-stratus*, *cumulo-stratus* und *nimbus* bezeichnet.

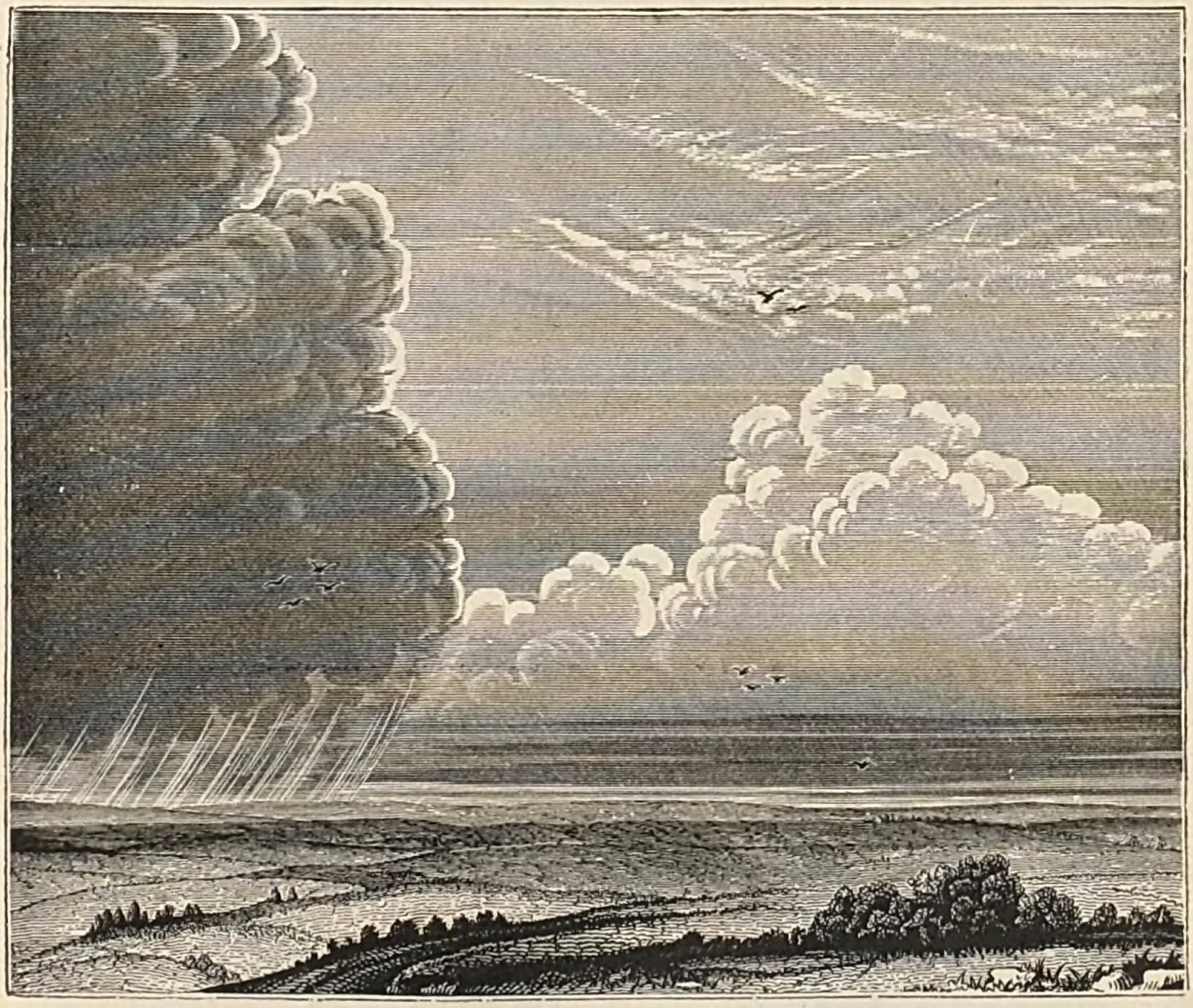
Die fedrige Haufenwolke, *cirro-cumulus*, ist der Uebergang der Federwolke zur Haufenwolke, es sind die kleinen, weissen, runden

Wölkchen, welche unter dem Namen Schäfchen allgemein bekannt sind.

Wenn die Federwolken nicht einzeln zerstreut, sondern zu Streifen von bedeutender Ausdehnung verbunden sind, so bilden sie die fedrigen Schichtwolken, *cirro-stratus*, welche, wenn sie nahe am Horizonte stehen, den Anblick ausgedehnter Schichten bieten; oft überziehen die *cirro-stratus* den ganzen Himmel mit einem Schleier.

Wenn die Haufenwolken dichter werden, so gehen sie in die streifige Haufenwolke, *cumulo-stratus*, über, welche oft den ganzen

Fig. 358.



Horizont mit einem blauschwarzen Farbentone überziehen und endlich in die eigentliche Regenwolke, *nimbus* (in unserer Figur links), übergehen.

Wenn man bedenkt, wie ausserordentlich mannigfaltig in Gestalt sowohl als auch an Farbe die verschiedenen Wolken sein können, so begreift man wohl, dass es oft schwierig ist, zu entscheiden, ob das Ansehen einer Wolke sich mehr dem einen oder dem anderen Typus nähert.

Unter allen Wolkenarten sind die Federwolken die höchsten, denn auf hohen Bergen bieten sie noch denselben Anblick wie im Thale.

Man hat ihre Höhe durch trigonometrische Messungen zu 7 bis 10 km gemessen. Es ist wahrscheinlich, dass die *cirri* nicht aus Wassertheilchen, sondern aus Schneenädelchen bestehen.

Die Haufenwolken bilden sich gewöhnlich, wenn durch den aufsteigenden Luftstrom die Wasserdämpfe in die Höhe geführt und dort, wegen der geringeren Temperatur, verdichtet werden. Daher kommt es, dass sich oft gegen Mittag Wolken bilden, während die Sonne am heiteren Himmel aufgegangen ist, und gegen Abend der Himmel wieder heiter wird, weil die Wolken sich wieder senken, wenn der aufsteigende Strom aufhört; in tieferen, wärmeren Regionen angekommen, lösen sich dann die Wolken wieder auf, wenn die Luft nicht mit Dämpfen gesättigt ist. Wenn aber der Südwestwind mehr und mehr Wasserdämpfe herbeiführt, wenn die Luft mit Dämpfen gesättigt ist, so können die sich senkenden Wolken nicht wieder aufgelöst werden, sie werden dichter und dunkler, während oft hoch über den unteren Wolken eine Schicht von Federwolken schwebt. Die unteren Haufenwolken gehen dann mehr und mehr in *cumulo-stratus* über und man hat alsdann Regen zu erwarten.

Wenn durch fortwährende Condensation von Wasserdämpfen die einzelnen Wassertheilchen grösser und schwerer werden, wenn endlich einzelne Theilchen sich nähern und zusammenfliessen, so bilden sich förmliche Wassertropfen, welche nun als Regen herabfallen. In der Höhe sind die Regentropfen noch sehr klein, sie werden aber während des Fallens grösser, weil sie wegen ihrer geringeren Temperatur die Wasserdämpfe der Luftschichten verdichten, durch welche sie herabfallen.

198 **Regenmenge.** Die Menge des Regens, welcher an irgend einem Orte der Erde im Laufe des Jahres fällt, ist für die Meteorologie sehr wichtig zu bestimmen. Die Instrumente, deren man sich zu diesem Zwecke bedient, werden Regenmesser, Ombrometer oder Udometer genannt. Die Figur 359 stellt den gewöhnlichen Regenmesser dar; er besteht aus einem Blechgefässe A, dessen obere freie, kreisförmige Oeffnung einen Flächeninhalt von $^1/_2$ (manchmal auch von $^1/_{10}$) qm besitzt. Das in 24 Stunden angesammelte Wasser wird täglich um 2 Uhr in den Messcylinder,

Fig. 359.

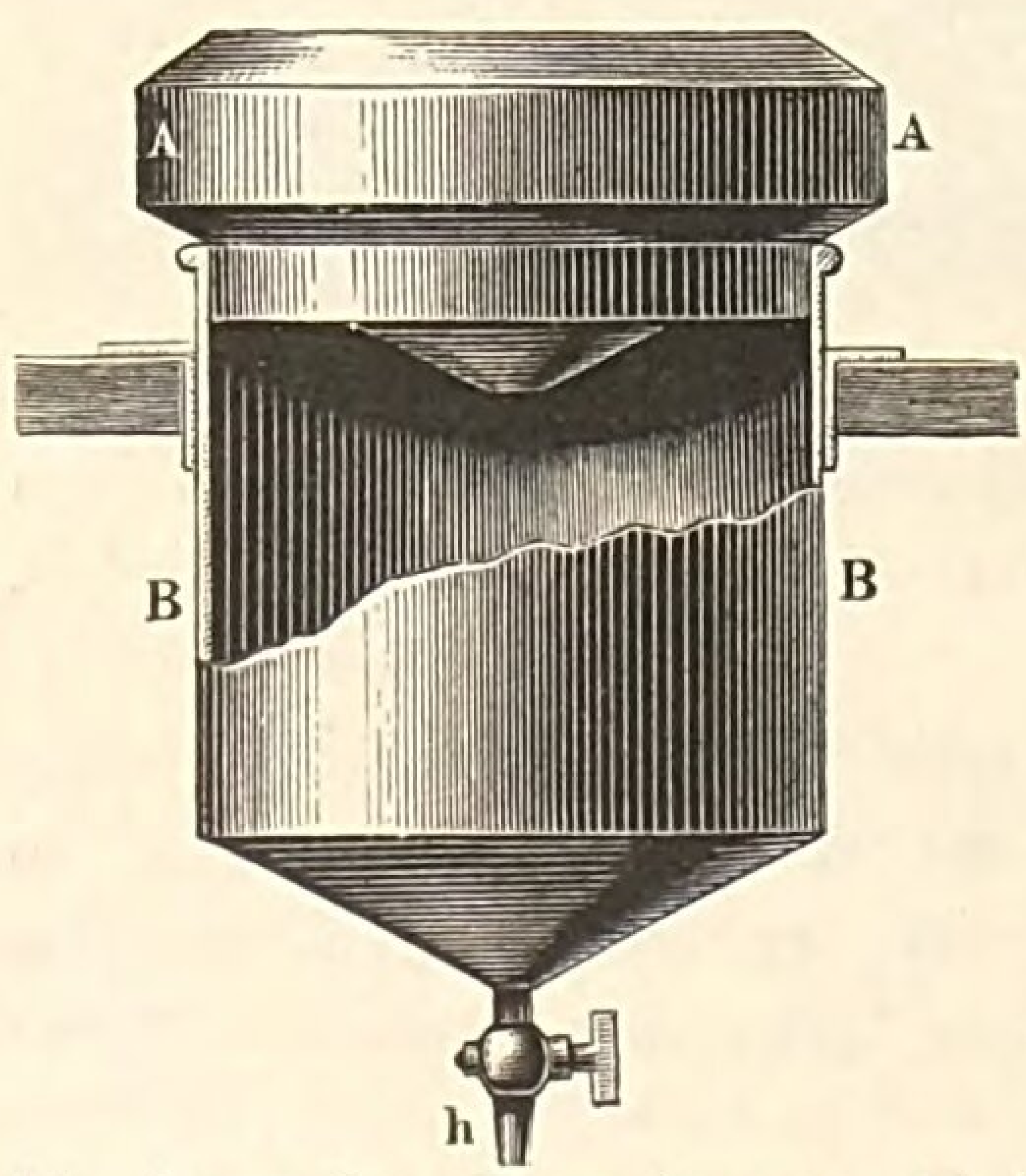


Fig. 360.

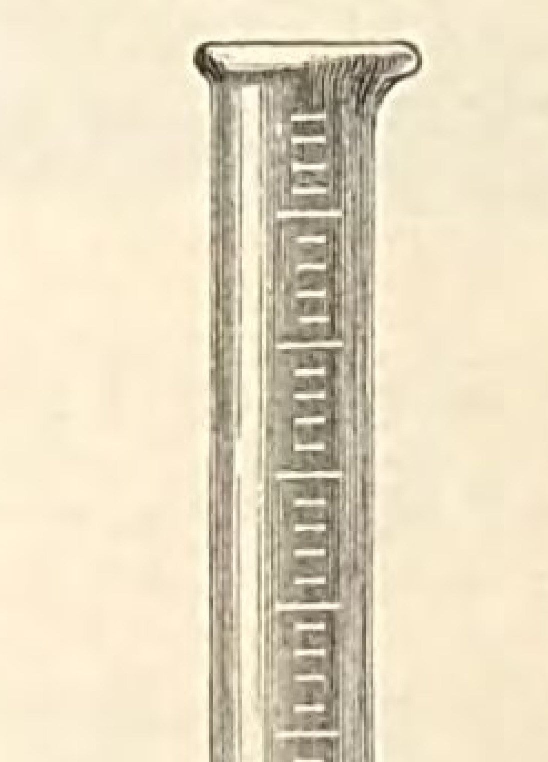


Fig. 360, abgelassen und gemessen. Ausgedrückt wird die Regenmenge in der Anzahl Centimeter Höhe, welche das Wasser auf der Erdoberfläche erreichen würde, wenn kein Theil desselben verloren ginge. Die durchschnittliche jährliche Regenmenge beträgt in

Lissabon	67 cm	Zürich	87 cm
Marseille	56 „	Verona	93 „
Paris	57 „	Genua	120 „
Dover	119 „	Rom	79 „
London	63 „	Palermo	56 „
Frankfurt a. M.	70 „	Bergen	224 „
Göttingen	67 „	Stockholm	51 „
Regensburg	57 „	Kopenhagen	47 „
Erfurt	34 „	Upsala	45 „
Innsbruck	80 „	Petersburg	46 „

Die Regenmenge ist jedoch nicht gleichförmig über das ganze Jahr vertheilt; in dieser Beziehung lässt sich Europa in drei Provinzen theilen.

In England, auf den Westküsten von Frankreich, in den Niederlanden und Norwegen sind die Herbstregen vorherrschend.

In Deutschland, den westrheinischen Gegenden, Dänemark und Schweden herrschen die Sommerregen vor.

Die Sommerregen fehlen im südöstlichen Frankreich, Italien, dem südlichen Portugal, überhaupt dem Theile Europas, welcher Afrika zunächst liegt, fast ganz.

Die Anzahl der Regentage während eines Jahres nimmt in Europa im Allgemeinen von Süden nach Norden zu. Im Durchschnitte kommen auf das Jahr

im südlichen Europa	120	Regentage
„ mittleren „	146	„
„ nördlichen „	180	„

Dass die Regenmenge nicht allein von der Zahl der Regentage abhängen kann, ist klar; denn es kommt ja nicht allein darauf an, an wie vielen Tagen es regnet, sondern auch, wie viel es regnet. Wenn in nördlicheren Gegenden die Zahl der Regentage zunimmt, so nimmt dagegen die Intensität des Regens im Allgemeinen ab, und so erklärt es sich z. B., dass in Petersburg die Zahl der Regentage zwar grösser, die Regenmenge aber geringer ist als in Rom.

Mit der Entfernung der Meere nimmt sowohl die Regenmenge als auch die Zahl der Regentage ab; so kommen z. B. im Durchschnitt

in Petersburg	168,
„ Kasan	90,
„ Jakutsk	60

Regentage auf das ganze Jahr.

So wie unter sonst gleichen Umständen der Regen in wärmeren Gegenden intensiver ist, als in den kälteren, so ist er auch in der warmen Jahreszeit intensiver als in der kalten. Im Durchschnitt kommen in Deutschland auf den Winter 38, auf den Sommer 42 Regentage; die Zahl der Regentage ist also im Sommer kaum etwas bedeutender als im Winter, und doch ist die Regenmenge im Sommer ungefähr doppelt so gross als im Winter. In den Sommermonaten fällt oft bei einem einzigen Gewitter mehr Regen als sonst in mehreren Wochen.

199 **Regen zwischen den Wendekreisen.** Da, wo die Passatwinde mit grosser Regelmässigkeit wehen, ist der Himmel meistens heiter, und es regnet selten, namentlich wenn die Sonne auf der anderen Hemisphäre steht. Auf den Continenten aber wird die Regelmässigkeit des Passates gestört durch die Intensität des aufsteigenden Luftstroms, sobald sich die Sonne dem Zenith nähert; um diese Zeit stellt sich auch ein mehrere Monate andauerndes heftiges Regenwetter ein, während die andere Hälfte des Jahres hindurch der Himmel heiter und die Luft trocken ist.

Humboldt hat uns die Erscheinungen der nassen Jahreszeit im nördlichen Theile von Südamerika beschrieben. Vom December bis zum Februar ist die Luft trocken und der Himmel heiter. Im März wird die Luft feuchter, der Himmel weniger rein, der Passatwind weht weniger stark, und oft ist die Luft ganz ruhig. Mit Ende März beginnen die Gewitter; sie bilden sich des Nachmittags, wenn die Hitze am grössten ist, und sind von heftigen Regengüssen begleitet. Gegen Ende April fängt eigentlich die nasse Jahreszeit an; der Himmel überzieht sich mit einem gleichförmigen Grau, und es regnet täglich von neun Uhr Morgens bis vier Uhr Nachmittags; des Nachts ist der Himmel meistens rein. Der Regen wird am heftigsten, wenn die Sonne im Zenith steht. Allmälig wird die Zeit des Tages, in welcher es regnet, immer kürzer, und gegen Ende der Regenzeit regnet es nur Nachmittags.

Die Dauer der Regenzeit ist in verschiedenen Gegenden nicht dieselbe, sie beträgt drei bis fünf Monate.

In Ostindien, wo die Regelmässigkeit der Passatwinde durch örtliche Verhältnisse gestört ist und wo statt ihrer die Moussons wehen, finden wir auch anormale Regenverhältnisse; an der steilen Westküste von Vorderindien fällt die Regenzeit mit der Zeit unseres Sommers zusammen, sie fällt nämlich in die Zeit, zu welcher die Südwestmoussons wehen und, mit Feuchtigkeit beladen, an die hohen Gebirge anstossen. Während es auf der Küste Malabar regnet, ist auf der Ostküste Coromandel der Himmel heiter; hier stellt sich die Regenzeit mit dem Nordostpassat, also gerade zu der Zeit ein, zu welcher auf der Westküste die trockene Jahreszeit herrscht.

In der Region der Calmen findet man diese periodischen Regen nicht, es finden hier fast täglich heftige Regengüsse statt. Der auf-

steigende Luftstrom führt eine Masse von Wasserdämpfen in die Höhe, welche sich in den kälteren Regionen wieder verdichten. Die Sonne geht fast immer bei heiterem Himmel auf, gegen Mittag bilden sich einzelne Wolken, welche dichter und dichter werden, bis ihnen endlich, meist unter heftigen Windstössen und elektrischen Entladungen, eine ungeheure Regenmenge entströmt. Gegen Abend zerstreut sich das Gewölk und die Sonne geht wieder bei heiterem Himmel unter.

Die jährliche Regenmenge ist im Allgemeinen in den Tropen sehr gross; sie beträgt z. B. in Bombay 199, in Kandy 186, in Sierra Leone 218, zu Rio Janeiro 150, auf St. Domingo 272, zu Havanna 232 und in Granada 287 cm. Bedenkt man nun, dass der Regen nur auf wenige Monate vertheilt ist und dass es nur an wenigen Stunden des Tages regnet, so ist es klar, dass der Regen sehr stark sein muss. In Bombay fielen an einem Tage 16 cm, zu Cayenne in zehn Stunden 27 cm Regen. Die Regentropfen sind sehr gross und fallen mit solcher Geschwindigkeit nieder, dass sie auf der nackten Haut ein schmerzhaftes Gefühl erzeugen.

Schnee und Hagel. Ueber die Bildung des Schnees weiss 200
man bis jetzt noch sehr wenig. Wahrscheinlich bestehen die Wolken, in denen sich die Schneeflocken zuerst bilden, nicht aus Wasserkügelchen,

Fig. 361.

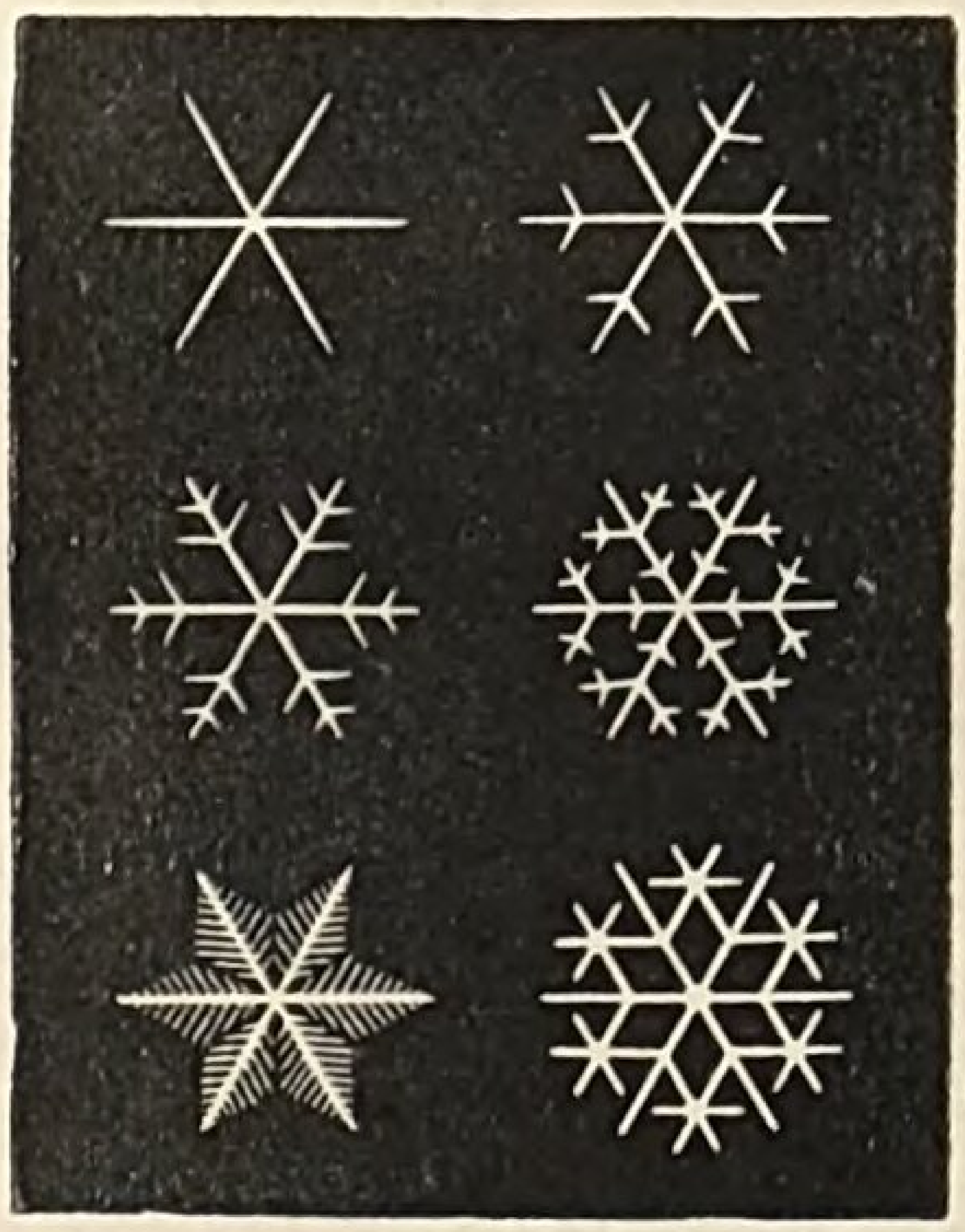
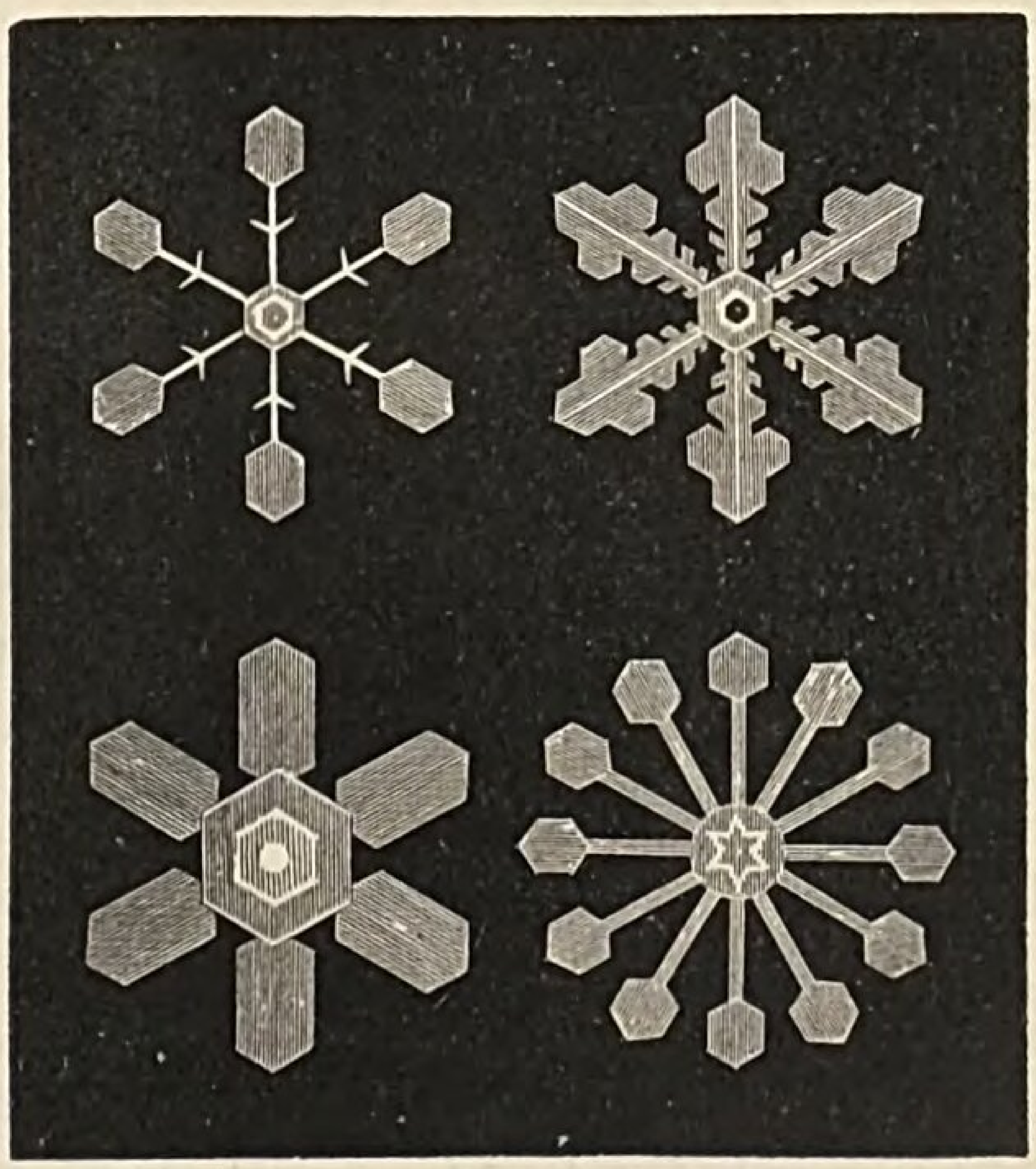


Fig. 362.



sondern aus feinen Eisnädelchen, welche durch fortwährende Condensation von Wasserdämpfen grösser werden und so Schneeflocken bilden, welche selbst noch beim Herabfallen durch die unteren Luftschichten wachsen. Sind die unteren Luftregionen zu warm, so schmelzen die Schneeflocken, ehe sie den Boden erreichen, es regnet unten, während es oben schneit.

Auf die regelmässige Gestalt der Schneeflocken, welche man am besten beobachten kann, wenn man sie auf einem dunklen, unter 0°

erkalteten Körper auffängt, hat schon Kepler aufmerksam gemacht. Fig. 361 und 362 (a. v. S.) zeigen einige dieser Schneekrystallformen [1]).

Schon eine oberflächliche Betrachtung dieser Figuren zeigt, dass sich alle diese Gestalten im Wesentlichen auf einen regelmässigen sechsseitigen Stern zurückführen lassen, wonach denn die Schneeflocken dem hexagonalen Krystallsysteme (dem Krystallsysteme des Bergkrystalls) angehören.

Der Graupelregen, den man gewöhnlich im März und im April beobachtet, entsteht auf ähnliche Art wie der Schnee; die Graupelkörner bestehen aus ziemlich fest zusammengeballten Eisnädelchen.

Der Hagel ist eine der furchtbarsten Geisseln für den Landmann und eines der schwierigsten Phänomene für den Meteorologen.

Die gewöhnliche Grösse der Hagelkörner ist die einer Haselnuss, sehr häufig fallen kleinere, sie werden aber als weniger gefährlich nicht sonderlich beachtet, oft sind sie aber noch weit grösser und zerschmettern dann alles, was sie treffen.

Glaubwürdige Naturforscher haben Hagelkörner beobachtet, welche bis zu 400 g wogen.

Die Form der Hagelkörner ist sehr verschieden. In der Regel sind sie abgerundet, manchmal aber auch abgeplattet oder eckig. In der Mitte der Hagelkörner befindet sich in der Regel ein undurchsichtiger Kern, welcher den Graupenkörnern gleicht; dieser Kern ist mit einer durchsichtigen Eismasse umgeben, in welcher sich manchmal einzelne concentrische Schichten unterscheiden lassen; bisweilen beobachtet man abwechselnd durchsichtige und undurchsichtige Eisschichten; endlich hat man auch schon Hagelkörner mit strahliger Structur beobachtet.

Pouillet fand, dass die Temperatur der Hagelkörner — 0,5 bis — 4^0 beträgt.

Der Hagel geht gewöhnlich den Gewitterregen voran, oder er begleitet sie. Nie, oder wenigstens selten, folgt der Hagel auf den Regen, namentlich wenn der Regen einige Zeit gedauert hat.

Das Hagelwetter dauert meistens nur einige Minuten, selten dauert es $\frac{1}{4}$ Stunde lang. Die Menge des Eises, welches in so kurzer Zeit den Wolken entströmt, ist ungeheuer, die Erde ist manchmal mehrere Centimeter hoch damit bedeckt.

Der Hagel fällt häufiger bei Tag als bei Nacht. Die Wolken, welche ihn bringen, scheinen eine bedeutende Ausdehnung und eine bedeutende Tiefe zu haben, denn sie verbreiten in der Regel eine grosse Dunkelheit. Man glaubt bemerkt zu haben, dass sie eine eigenthümliche grauröthliche Farbe besitzen, dass an ihrer unteren Grenze grosse Wolkenmassen herabhängen und dass ihre Ränder vielfach zerrissen erscheinen.

Die Hagelwolken scheinen meistens sehr niedrig zu schweben. Die Bergbewohner sehen öfters unter sich Wolken, welche die Thäler

[1]) Photographische Aufnahmen von Schneekrystallen sind von D. Neuhauss ausgeführt worden.

mit Hagel überschütten; ob jedoch die Hagelwolken immer so tief ziehen, lässt sich nicht mit Sicherheit ausmachen.

Einige Augenblicke vor dem Beginne des Hagelwetters hört man ein eigenthümliches rasselndes Geräusch. Endlich ist der Hagel stets von elektrischen Erscheinungen begleitet.

Ueber die Theorie des Hagels sind die Naturforscher noch keineswegs einig. Die Hauptschwierigkeit bildet dabei die Erklärung, wie es kommt, dass die Hagelkörner nicht längst früher zur Erde fallen, bevor sie eine so bedeutende Grösse erlangt haben, oder, falls sie schon als kleine Körner den Fall beginnen, wie sie in der kurzen Fallzeit so stark an Grösse zunehmen können. Volta hatte zuerst versucht, dies dadurch zu erklären, dass er annahm, die ursprünglich kleinen Körner würden so lange zwischen entgegengesetzt elektrischen Wolken hin und her gestossen, bis sie ihre Grösse erlangt haben. Allein diese Theorie ist ziemlich allgemein als unwahrscheinlich aufgegeben. Viel wahrscheinlicher ist eine 1849 von Fr. Vogel aus Frankfurt a. M. und etwas später von C. Nöllner aus Hamburg ausgesprochene, 1856 dann unabhängig von De la Rive und 1861 von Defour publicirte Erklärungsweise, welche sich auf die Unterkühlung des Wassers stützt (siehe Seite 153). Wenn man nämlich annimmt, dass die Wasserkügelchen, welche in der Luft schwebend die Wolken bilden, eine starke Unterkühlung unter 0^0 vertragen, ohne sofort zu gefrieren, so begreift man, dass ein zuerst gebildeter Eiskrystall beim Hindurchfallen durch eine solche Wolke die Ueberkühlung der von ihm berührten Wassermassen aufheben und so mit rasch zunehmender Eiskruste versehen, niederfallen wird. Diese Theorie wird durch mehrere Beobachtungen von J. Müller und anderen Physikern gestützt, welche bemerkten, dass manchmal Regentropfen fallen, die dort, wo sie auffallen, theilweise zu Eis erstarren. Schwaab in Cassel versuchte 1844 und Mohr ebenfalls 1862 die rasche Abkühlung grosser Wassermassen in den Wolken durch das plötzliche Hereinbrechen von sehr kalten Luftmassen aus höheren Regionen der Atmosphäre zu erklären. Allein dieser letzteren Erklärungsweise stehen gewichtige Bedenken gegenüber, die sich insbesondere darauf stützen, dass die bedeutende latente Wärme des Wassers und des Wasserdampfes eine viel massenhaftere Wärmeentziehung verlangen, als durch kalte Luftströme allein hervorgebracht werden kann.

Das längere Verweilen der Hagelkörner in den Höhen ist auch dadurch zu erklären versucht worden, dass man annahm, dieselben werden durch Wirbelwinde im Kreise herumgejagt, bevor sie niederfallen.

Endlich müssen wir noch der Erklärung von Osborne Reynold erwähnen, welche sich kurz dahin zusammenfassen lässt, dass die grösseren Eispartikelchen schneller fallen als die kleineren, diese überholen und, indem sie sich mit ihnen (durch Regelation) verbinden, allmälig wachsen. Die Gestalt der Hagelkörner entspricht dieser Vorstellung. Ueberdies ist es Osborne Reynold gelungen, durch einen

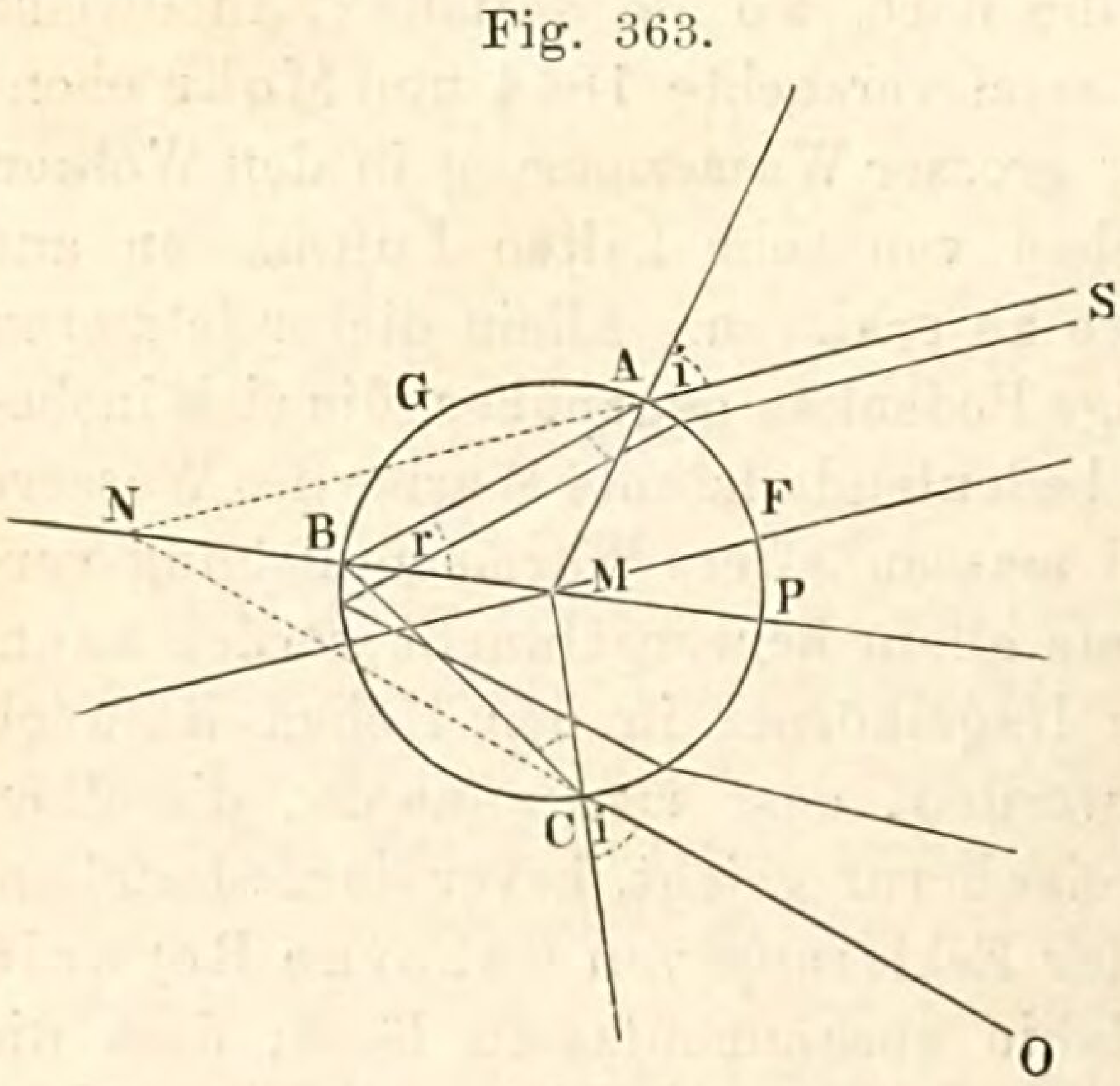
ähnlichen Vorgang künstliche Hagelkörner zu erzeugen. Durch eine Oeffnung von 3 mm Durchmesser, welche am Ende einer 13 mm weiten Röhre angebracht ist, wird ein senkrecht nach aufwärts gerichteter Luftstrom unter 40 bis 50 cm Druck mittelst Blasebälgen emporgestossen und durch zwei feine gläserne Capillarröhren in denselben ein Strom Wasser und ein Strom Aether eingeführt. Durch die Verdampfung des Aethers gefriert das Wasser und wenn man nun dem dadurch entstehenden Eisstrome einen spitzigen Holzsplitter entgegenhält, so überzieht er sich mit einem Eisklumpen, der ganz das Aussehen eines Hagelkorns besitzt.

201 **Der Regenbogen.** Die optische Theorie des Regenbogens ist zwar schon in der Abtheilung I dieses Bandes, S. 469, §. 182 eingehend mitgetheilt[1]). Wir wollen aber doch des Zusammenhanges wegen für jene Leser, denen jener Theil nicht zur Hand ist, die Erklärung des Regenbogens nach Descartes kurz wiederholen. Es ist allgemein bekannt, dass man einen Regenbogen sieht, wenn man eine regnende Wolke vor sich und die Sonne im Rücken hat. Der Regenbogen bildet gleichsam die Basis eines Kegels, dessen Spitze das Auge bildet und dessen Axe mit der geraden Linie zusammenfällt, welche man durch die Sonne und das Auge legen kann. Unter den eben angegebenen Bedingungen erscheint auch der Regenbogen in dem Staubregen der Wasserfälle und Springbrunnen.

Um den Regenbogen zu erklären, muss man den Weg der Sonnenstrahlen durch die Regentropfen verfolgen.

Wenn ein Sonnenstrahl *SA*, Fig. 363, einen Regentropfen trifft, so wird er gebrochen, und es ist leicht, die Richtung der gebrochenen Strahlen *AB* zu berechnen oder zu construiren. Der gebrochene Strahl *AB* wird in *B* an der Rückwand des Tropfens nach *C* gespiegelt und tritt dann nach einer zweiten Brechung in der Richtung *CO* aus. Der austretende Strahl *CO* macht mit dem einfallenden einen Winkel *SNO*.

Fig. 363.



Es fallen aber parallel mit *SA* noch viele andere Sonnenstrahlen auf den Tropfen, und wenn man für einige derselben

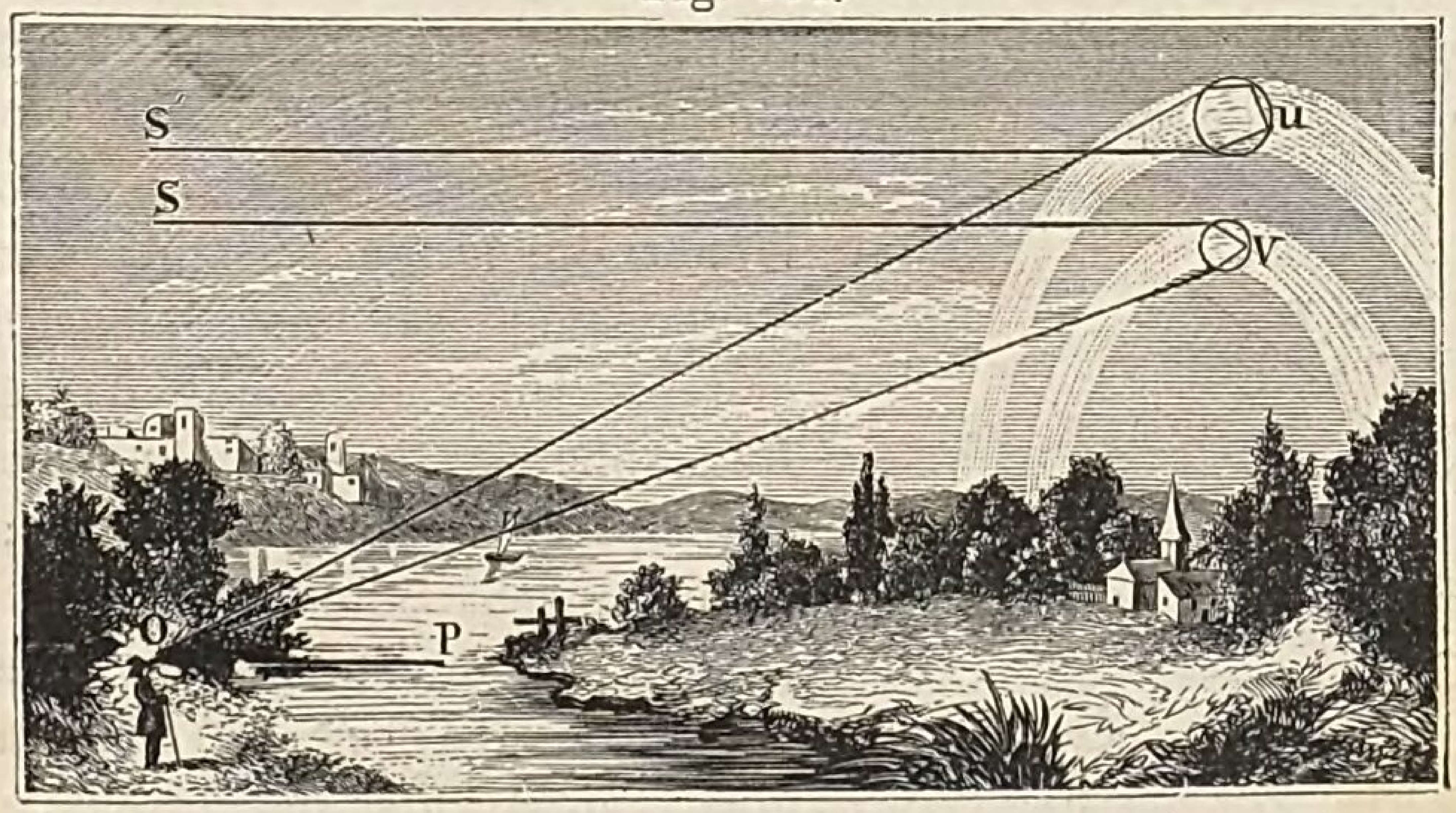
[1]) Inzwischen hat J. M. Pernter in einem Vortrage (Neues über den Regenbogen, Wien 1898) neuerdings darauf hingewiesen, dass die vor mehr als 70 Jahren von Airy aufgestellte, auf Interferenz aufgebaute Regenbogentheorie allein alle Erscheinungen zu erklären gestattet.

den Weg durch den Tropfen berechnet oder construirt, wie dies in unserer Figur noch für einen zweiten geschehen ist, so ergiebt sich, dass die austretenden Strahlen nicht unter einander parallel sind.

Während also ein paralleles Lichtbündel auf den Tropfen trifft, tritt ein stark divergirendes Strahlenbündel aus dem Tropfen aus. Es ist begreiflich, dass durch diese Divergenz der aus dem Tropfen kommenden Strahlen die Stärke des Lichteindrucks, den sie hervorbringen, ganz ausserordentlich geschwächt wird, namentlich wenn die Tropfen in einer nur etwas bedeutenden Entfernung vom Auge sich befinden. Unter allen aus dem Tropfen nach zweimaliger Brechung und einmaliger Spiegelung ins Auge kommenden Strahlen können demnach nur diejenigen einen merklichen Lichteindruck machen, für welche diese Divergenz ein Minimum ist oder mit anderen Worten nur diejenigen, welche sehr nahe parallel austreten.

Bei genauerer Untersuchung ergiebt sich, dass eine ziemliche Menge parallel einfallender Strahlen den Tropfen fast in derselben Richtung verlässt, und zwar diejenigen, für welche der Winkel SNO nahe $42^0 2'$ ist, wenn es sich um rothes Licht (Fraunhofer's Linie B) handelt; diese Strahlen werden unter allen aus dem Tropfen kommenden rothen allein einen merklichen Lichteindruck hervorbringen können.

Fig. 364.



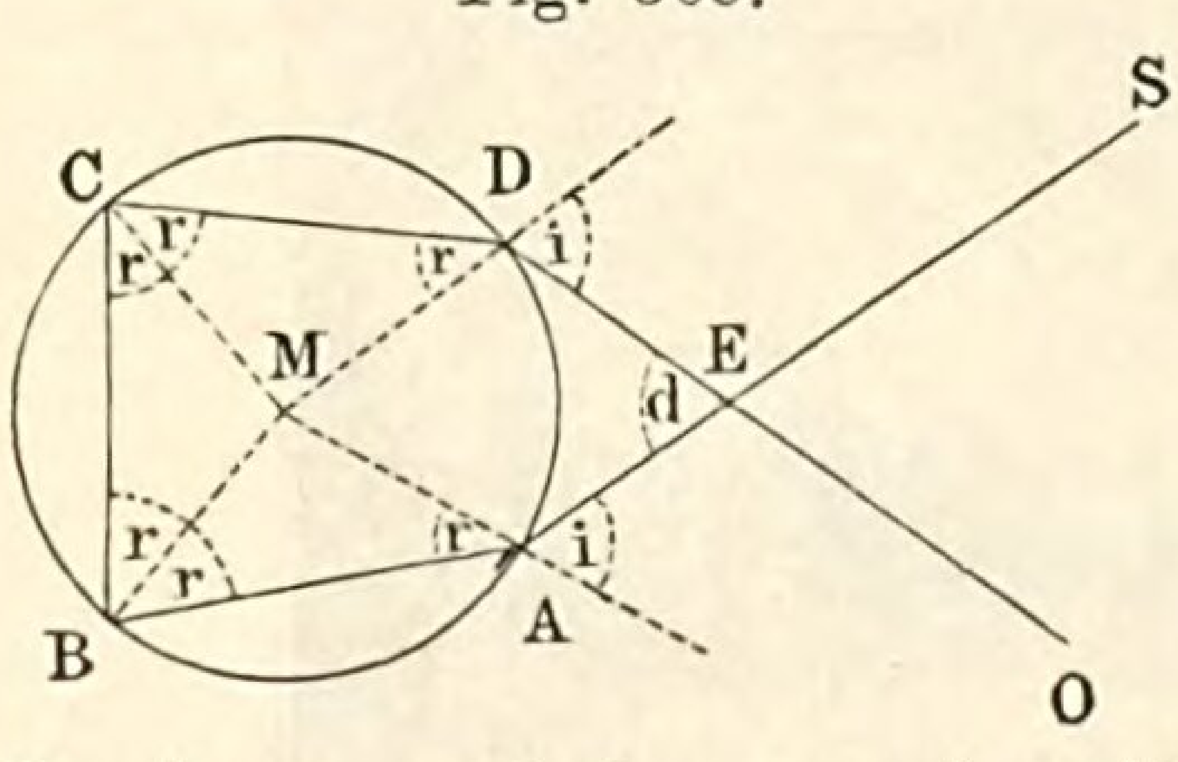
Denkt man sich durch die Sonne und das Auge des Beobachters eine gerade Linie OP, Fig. 364, gezogen, und durch dieselbe eine Verticalebene gelegt; zieht man ferner durch O eine Linie OV so, dass der Winkel $POV = 42^0 2'$ ist, so werden nach dieser Richtung hin sich befindende Regentropfen nach einmaliger innerer Spiegelung wirksame Strahlen ins Auge senden. Jedoch nicht allein in dieser Richtung empfängt das Auge wirksame rothe Strahlen, sondern, wie leicht begreiflich, von allen Regentropfen, die in der Kegeloberfläche liegen, welche durch Umdrehung der Linie OV um die Axe OP entsteht; das Auge wird also einen rothen Kreisbogen sehen, dessen Mittelpunkt auf der von der Sonne durch das Auge gezogenen Geraden liegt und dessen Halbmesser unter einem Winkel von $42^0 2'$ erscheint.

In der erwähnten Richtung sieht man einen Kreis, der als ein rother Ring von 32′ Breite erscheint, weil die Sonne nicht ein Punkt, sondern eine Scheibe ist, die den scheinbaren Durchmesser 32′ hat. Die wirksamen violetten Strahlen (die Fraunhofer'sche Linie *G*) treten aber nach einer Richtung aus, welche einen Winkel von $40^0\,16'$ mit den einfallenden Strahlen macht, das Auge erblickt also einen violetten Ring von 32′ Breite, dessen Radius nur $40^0\,16'$ beträgt. Zwischen diesen äussersten Bogen erscheinen die der übrigen prismatischen Farben, und so bildet also gewissermaassen der Regenbogen ein zu einem kreisförmigen Bogen ausgedehntes Spectrum. Die ganze Breite des Regenbogens beträgt $2^0\,18'$ [1]).

Was die Ausdehnung des farbigen Bogens betrifft, so hängt sie offenbar von der Höhe der Sonne über dem Horizonte ab. Wenn die Sonne eben auf- oder untergeht, so liegt der Mittelpunkt des Bogens gerade im Horizonte, für einen in der Ebene stehenden Beobachter bildet also der Regenbogen gerade einen Halbkreis. Je höher die Sonne steht, desto tiefer liegt der Mittelpunkt des farbigen Bogens unter dem Horizonte, desto kleiner ist also das dem Auge sichtbare Bogenstück.

Ausser dem eben besprochenen Regenbogen sieht man gewöhnlich noch einen zweiten grösseren, mit dem ersteren concentrischen, bei welchem die Ordnung der Farben die umgekehrte ist; beim äusseren Regenbogen ist nämlich das Roth innen, das Violett aussen. Der äussere Regenbogen ist weit weniger lichtstark als der innere, er erscheint weit blasser. Man hatte früher die irrige Ansicht, der zweite Regenbogen sei ein Spiegelbild des ersten. Die Entstehung des äusseren Regenbogens beruht auf denselben Principien, wie die des inneren; er entsteht durch Sonnenstrahlen, welche in den Regentropfen eine zweimalige Brechung und eine zweimalige innere Reflexion erlitten haben.

Fig. 365.



In Fig. 365 ist der Gang eines Lichtstrahles dargestellt, welchen derselbe im Regentropfen nimmt, um ihn nach zweimaliger innerer Spiegelung zu verlassen. *SA* ist der einfallende Sonnenstrahl, welcher nach *AB* gebrochen, dann in *B* und *C* gespiegelt wird und bei *D* in der Richtung *DO* wieder austritt. In diesem Falle schneiden sich der einfallende und der austretende Strahl und bilden einen Winkel *d* mit einander, dessen Grösse veränderlich ist, je nachdem der einfallende Strahl den Tropfen an einer Stelle, also unter einem anderen Einfallswinkel trifft.

In diesem Falle machen die wirksam austretenden rothen Strahlen einen Winkel von $50^0\,58'$, die wirksam austretenden violetten Strahlen

[1]) Nämlich $42^0\,2' - 40^0\,16' + 0^0\,32'$.

machen einen Winkel von $54^0\ 10'$ mit dem einfallenden; das Auge erblickt also eine Reihe concentrischer farbiger Ringe, deren innerster roth ist und $50^0\ 58'$ Halbmesser hat, während der äussere violette Ring einen Halbmesser von $54^0\ 10'$ hat. Die Breite des Bogens ist danach $54^0 10' - 50^0 58' + 0^0 32' = 3^0 44'$.

Der äussere Regenbogen ist blasser, weil er durch Strahlen gebildet wird, welche eine zweimalige innere Spiegelung erlitten haben, da das Licht bei jeder Spiegelung eine Schwächung erleidet.

Höfe und Nebensonnen. Oft sieht man, wenn der Himmel 202
mit einem leichten Wolkenschleier überzogen ist, dicht um die Sonne und den Mond farbige Ringe. Meist sieht man diese Ringe nicht vollständig, sondern nur stückweise. Wenn man die Mondhöfe häufiger beobachtet als die Sonnenhöfe, so liegt der Grund darin, dass das Licht der Sonne zu blendend ist; man sieht aber diese auch, sobald man das

Fig. 366.

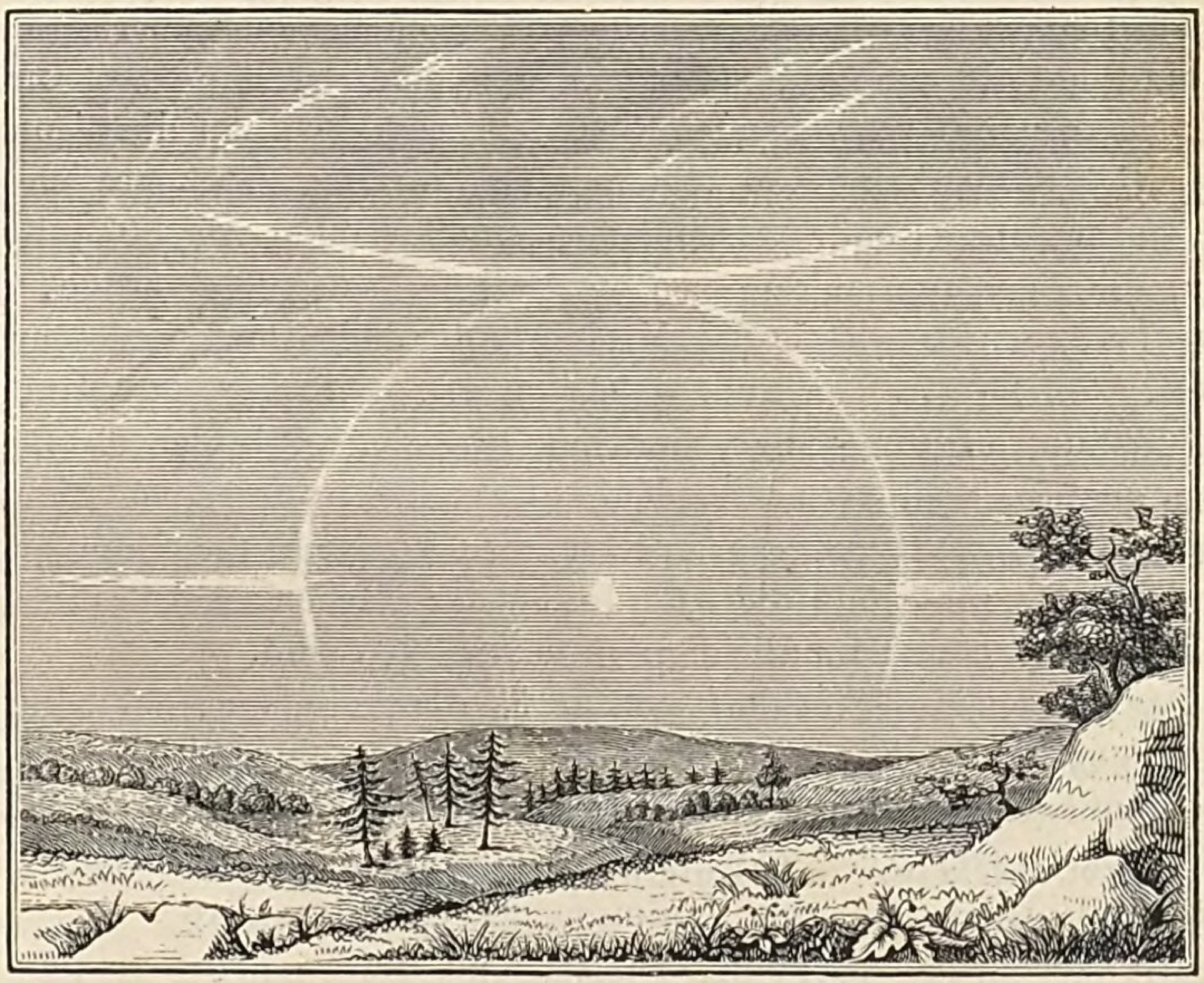


Bild der Sonne in ruhigem Wasser oder in einem auf der Rückseite geschwärzten Spiegel betrachtet.

Diese Höfe haben die grösste Aehnlichkeit mit der Glorie, welche man um eine Kerzenflamme sieht, wenn man sie durch eine mit *Semen lycopodii* bestreute Glasplatte betrachtet, und sicherlich sind die Höfe ebenso wie dieses Phänomen zu den Interferenzerscheinungen zu zählen; die Wasserkügelchen vertreten die Stelle der feinen Staubtheilchen.

Bisweilen sieht man auch noch zwei grössere farbige Kreise um die Sonne und den Mond, welche mit den Höfen nicht zu verwechseln

sind; der Halbmesser des kleineren dieser hellen Ringe erscheint unter einem Winkel von 22 bis 23°, der des grösseren aber unter einem Winkel von 46 bis 47°; das Roth ist bei denselben nach innen gekehrt, der innere Rand ist schärfer, der äussere mehr verschwommen und weniger deutlich gefärbt. Selten erscheinen die beiden Kreise zu gleicher Zeit. Fig. 366 (a. v. S.) stellt die Erscheinung dar, wie man sie wohl am häufigsten zu beobachten die Gelegenheit hat; es ist nämlich der kleinere Ring von 22 bis 23° Radius; er ist durch einen horizontalen lichten Streifen durchschnitten, welcher sich oft bis zur Sonne selbst erstreckt. Da, wo dieser Streifen den Lichtring durchschneidet, ist er am hellsten; diese hellen Stellen, welche man zu beiden Seiten der Sonne am äusseren Umfange des Ringes sieht, sind die Nebensonnen; bisweilen erscheint eine solche Nebensonne auch vertical über der Sonne im Gipfel des Ringes; oft erscheint hier aber auch ein Berührungsbogen, wie er in Fig. 366 dargestellt ist. Oft sieht man die Nebensonnen auch ohne die Ringe, oder die Ringe ohne die Nebensonnen. Die Ringe und die Nebensonnen erscheinen ebenfalls nie bei ganz heiterem Himmel, sondern nur, wenn derselbe mit einem Schleier überzogen ist.

Man hat die erwähnten Ringe durch eine Brechung des Lichtes in den in der Luft schwebenden Eisnadeln erklärt; wenn die Eisnadeln sechsseitige Säulen sind, so bilden immer je zwei nicht parallele und nicht zusammenstossende Seitenflächen einen Winkel von 60° mit einander, die Eisnadeln bilden also gewissermaassen gleichseitige, dreiseitige Prismen, für welche das Minimum der Ablenkung ungefähr 23° beträgt. Solche Strahlen nun, welche in den Eisnadeln das Minimum der Ablenkung erlitten haben, sind den wirksamen Strahlen des Regenbogens analog, weil viele Strahlen sehr nahe in derselben Richtung austreten. Diese Hypothese erklärt also zugleich die Bildung des Ringes, seine Grösse und die Anordnung der Farben, welche übrigens sehr blass und beim Mondlicht ganz unmerklich sind.

Der Ring von 46° erklärt sich durch die Annahme, dass die Axe der Prismen in der Weise schief steht, dass der rechte Winkel, welchen die Seitenflächen der Säule mit der Basis bilden, der brechende Winkel des Prismas wird. Für ein Eisprisma, dessen brechender Winkel 90° beträgt, ist in der That das Minimum der Ablenkung 46°.

Die Nebensonnenstreifen erklärt man durch die Reflexion der Sonnenstrahlen an den verticalen Flächen der Eisnadeln; er ist da am hellsten, wo er den Ring von 23° durchschneidet, weil hier zwei Ursachen stärkerer Erleuchtung zusammenwirken.

203 **Farbe des Himmels.** Der heitere Himmel erscheint uns blau, und zwar ist dieses Blau, je nach dem Zustande der Atmosphäre, bald heller und weisslicher, bald dunkler; auf hohen Bergen erscheint der Himmel sehr dunkelblau, ja fast schwarz. Es ist dies leicht zu erklären; wenn die Luft absolut durchsichtig wäre, wenn die einzelnen

Luftttheilchen gar kein Licht reflectirten, oder vielmehr zerstreuten, so müsste uns der Himmel vollkommen schwarz erscheinen, die Sonne, der Mond, die Sterne würden glänzend auf dem schwarzem Grunde stehen; nun aber reflectiren die Lufttheilchen das Licht, und so kommt es, dass bei Tage der ganze Himmel hell erscheint, weil die von der Sonne erleuchteten Luftttheilchen das Licht nach allen Seiten hin zerstreuen. Diese Erleuchtung der Atmosphäre durch die Sonnenstrahlen ist die Ursache, dass wir die Sterne bei Tage nicht sehen können. Die atmosphärischen Theilchen reflectiren vorzugsweise das blaue Licht [1]), und deshalb erscheint uns der an und für sich dunkle Himmelsraum mit Blau überzogen [2]). Je höher wir uns in der Atmosphäre erheben, desto dünner wird dieser blaue Ueberzug und desto dunkler wird uns also auch der Himmel erscheinen; so erscheint auch im Zenith der Himmel stets am dunkelsten blau und gegen den Horizont mehr weisslich.

Das reine Blau des Himmels wird besonders durch die in der Luft schwebenden condensirten Wasserdämpfe gebleicht, durch feine Nebel, welche oft den Himmel mit einem leichten Schleier überziehen, ohne doch schon dicht genug zu sein, um als Wolken zu erscheinen.

Die Erscheinungen der Abend- und Morgenröthe wurden dadurch erklärt, dass man sagte, die Luft lasse vorzugsweise die rothen und gelben Strahlen durch, sie reflectire aber die blauen; des Abends und des Morgens haben aber die Sonnenstrahlen einen sehr weiten Weg durch die Atmosphäre zurückzulegen, daher die rothe Färbung der durchgelassenen Strahlen, welche besonders brillant ist, wenn Wolken durch diese Strahlen beleuchtet werden.

Diese Meinung kann nicht ganz richtig sein, indem das Blau des Himmels durchaus nicht die complementäre Farbe des Abendroths ist. Das Abendroth rührt wahrscheinlich von dem in der Luft enthaltenen Wasserdampfe her.

Das Irrlicht, die Sternschnuppen, Feuerkugeln und die Meteorsteine. 204 Mit dem Namen Irrlicht belegt man eine Lichterscheinung, die sich in Gestalt von beweglichen Flämmchen zur Nachtzeit in sumpfigen Gegenden, Mooren, Kirchhöfen, also, wie es scheint, vornehmlich an Orten, wo Fäulniss und Verwesung vor sich gehen, zeigt. Leider ist dieses Phänomen noch wenig untersucht, da es selten auftritt, und dann die Oertlichkeit und die Umstände einer wissenschaftlichen Prüfung nicht günstig sind. Am glücklichsten war unseres Wissens Herr List aus Lauterbach in Oberhessen, der 1859 in Poggendorff's Annalen ein im Fuldathal aufgetretenes Irrlicht genau be-

[1]) Nach Langley ist die Grösse der diffusen Reflexion der vierten Potenz der Wellenlänge verkehrt proportional.

[2]) Da condensirter Sauerstoff blau gefärbt ist, so erscheint nicht ausgeschlossen, dass dieser Umstand auch bei der Farbe des Himmels mit in Betracht kommt.

schrieben hat. Dasselbe erschien ihm in mondheller Nacht am Rande der Landstrasse in Gestalt von zahllosen Flämmchen, welche bei der Annäherung durch den Luftzug verlöschten. Doch nach wenigen Secunden erschienen neue Flämmchen, welche sich nicht hüpfend bewegten, sondern ganz ruhig auf und zwischen den Grashalmen standen. Sie hatten die Grösse eines Hühnereies, und waren von grünlichweissem Lichte. Es gelang dem Beobachter, in einige der Flammen mit der Hand hineinzugreifen, wobei keine Hitze wahrzunehmen war, wenn er aber einen Finger bewegte, so war die Lichterscheinung verschwunden. Manche entstanden mit einer Art Knall, wie er bei den Blasen von selbst entzündlichem Phosphorwasserstoff wahrgenommen wird. Die Atmosphäre war vollständig ruhig, das Thal mit schweren weissen Nebeln bedeckt und stark riechende modrige Dünste erfüllten die Luft. Der Verf. selbst hatte 1859 Gelegenheit, ein Irrlicht im Loppiosee in Südtyrol vom Ufer aus in 4 bis 6 m Entfernung zu beobachten. Es zeigten sich zwischen Schilfgruppen an einer Stelle, wo der See etwa 2 m Tiefe hatte, hart an der Oberfläche des Wassers Flämmchen von der Grösse und Gestalt einer Schmetterlingsgasflamme, welche aber nie länger als etwa 30 Secunden, meistens viel kürzer andauerten und während dieser Zeit intermittirend brannten wie eine flackernde Gasflamme. Der Umstand, dass oft ein Flämmchen an einer Stelle erlosch, während gleich darauf ein anderes daneben entstand, erklärt vollständig die Täuschung, als ob die Flammen Sprünge ausführten. Das Licht war sehr schwach und von grünlichweisser, oder etwas gelblicher Farbe. Weder Geräusch noch Geruch war wahrzunehmen. Die Erscheinung machte vollständig den Eindruck, als ob aufsteigende Gasblasen sich entzündeten.

Diese Beobachtungen lassen beinahe vermuthen, dass das Irrlicht durch ein Gasgemisch hervorgebracht wird, welches nur sehr geringe Spuren von Phosphorverbindungen enthält, die zwar hinreichen, bei Berührung mit dem Sauerstoff der Luft die Gasblasen durch Oxydation leuchtend zu machen, aber nicht eine förmliche Verbrennung mit Hitzeentwickelung herbeizuführen. Es wäre jedoch sehr wünschenswerth, wenn es gelänge, die Erscheinung genauer zu untersuchen.

Die Sternschnuppen, Feuerkugeln und Meteorsteine gehören nicht zu den eigentlichen meteorologischen Phänomenen, denn sie sind kosmischen Ursprungs. Wahrscheinlich sind es planetarische oder kometarische Massen, welche die Sonne umkreisen, dabei der Erde begegnen, beim Eintritte in deren Atmosphäre durch Reibung in Gluth gerathen und entweder nach Durchschneidung der Atmosphäre ihren Weg im Weltenraume fortsetzen (Sternschnuppen) oder zur Erde fallen (Feuerkugeln, Meteorsteine). Diese Erscheinungen gehören daher der Astronomie an.

Das Nordlicht (Polarlicht), welches wir als eine elektrische Lichterscheinung ansehen, wird im III. Bande, §. 97, S. 319 besprochen.

ALPHABETISCHES REGISTER

ZUM

ZWEITEN BANDE, ZWEITE ABTHEILUNG (WÄRMELEHRE).

(Die Zahlen beziehen sich auf die Seiten.)

A. Namenregister.

A.

Abbe 53.
Abria 450.
Amagat 173.
Amaury u. Descamps 31.
Amontons 10.
Andrews 337, 431, 443.
Angström 608, 610, 630, 663, 670.
Ansdell 273.
Apjohn 375.
Arago u. Dulong 195.
Assmann 386, 736.
August 735.
Avenarius 98.
Avogadro 243.

B.

Babo, v. 223, 233.
Bartoli u. Stracciati 218, 351.
Batelli 212, 273.
Baumgarten 351.
Baur 630.
Beauford 722.
Beckmann 39.
Bell 680.
Berberich 401.
Bernoulli, D. 571.
Berthelot 401, 410, 427, 430, 434, 438, 445, 448.
Bessel 19.
Betancourt 193.
Bineau 244.
Biot 603.
Bischof 87.
Black 296, 305.
Blagden 182, 599.
Blagden u. Gilpin 87.
Böttger 155, 404.
Bois 634.
Boltzmann 388, 571.
Borda 53.
Bosscha 75, 350.
Bourbouze 653.
Boyle-Mariotte 113, 115.
Breguet 65.
Brendel 462.
Brix 411.
Broch 76.
Brunner 59, 165.
Buchan 709.
Buff 230.
Bunsen 165, 171, 243, 305, 314, 396, 440, 567.
Byström 357.

C.

Cagniard de la Tour 272.
Cahours 244.
Cailletet 187, 212, 274.
Carnot 526.
Carré 402, 404, 406.
Cassella 42.
Castelli 9.
Cazin 386.
Challis 685.
Chantrey 599.
Chappuis 43, 133, 138.
Charles 112.
Christiansen 489.
Christin 10.
Clausius 252, 301, 517, 537, 571, 589, 592, 654, 676.
Clement u. Desormes 382.
Colardeau 212.
Coppet, de 182.
Crafts 224.
Crookes 683.
Czermak, P. 614, 617.

D.

Dalton 112, 193, 204, 219, 220.
Damien 173.
Daniell 733.
Daviso 9.
Davy 257, 441, 484, 570, 600.
De Candolle 611.
De la Provostage u. Desains 396.
De la Rive 611.
De la Rive u. Marcet 375.
De la Roche u. Berard 370.
Delsaulx 685.
De Luc 81.
Deneke 736, 742.
Desains 675.

Despretz 88, 89, 412, 430, 604, 606, 616.
Deville 439.
Deville u. Troost 243.
De Visser 173.
Dewar 684.
Diesselhorst 91.
Dieterici 351, 592.
Doebereiner 734.
Donney 227.
Doule 43.
Dove 700.
Draper 679.
Dubois, v. 673.
Dühring 219.
Dufour 155, 227.
Dulong u. Petit 52, 73, 98, 347, 361, 618, 677.
Dumas 236, 241.

E.

Eckart u. Schertel 57.
Eckstrand 88.
Edelmann 738.
Egen 19, 33.
Ericsson 539.
Exner, F. 88, 89, 596.

F.

Fahrenheit 7.
Fairbairn u. Tate 248.
Faraday 257, 675.
Favre 489.
Favre u. Silbermann 340, 418, 432, 436, 443, 445, 447, 450, 468, 485.
Finkener 685.
Fischer 291.
Fizeau 53, 55, 67, 673.
Fonvielle 685.
Forbes 608, 610, 674.
Foucault 673.
Fourier 603.
Frankland 745.
Franz 645, 649.
Fresnel 683.

G.

Gadolin 299, 396.
Galilei 9.
Gay-Lussac 19, 101, 195, 236.
Gerland 9.
Gerosa 351.
Gibbs 287.
Glatzel 52, 55.
Grabowski 238.
Graetz 539.
Griffith 353.
Grove 618.
Grubeaud 467.
Grunmach 137.
Guillaume 33.
Guthrie 177, 616.

H.

Hagen 89, 166, 215.
Hallström 19, 87, 89.
Hämmerle 453.
Hammerl 463, 465.
Hankel 685.
Hann 697, 710, 718.
Harrison 404.
Haycraft 375.
Helmholtz, v. 516, 728.
Henrichsen 351.
Hermann u. Pfister 63.
Herschel, J. 305.
Hertz 216.
Herwig 222, 251.
Hess 396, 428, 436, 450.
Hillmayr 180.
Hirn 97, 340, 349, 350, 355, 489, 491, 555.
Hock 539.
Hofmann, A. W. v., 238, 241, 487.
Holborn u. Wien 137.
Holtzmann 32.
Hooke 9.
Hoorweg 662.
Hope 88.
Hopkins 172, 567.
Howard 746.
Hugi 154.
Humboldt 701, 750.
Huygens (Huyghens) 9.

I.

Ingenhouss 598, 610.

J.

Jäger, G. 98, 596.
Jamin 345.
Jamin u. Amaury 350.
Jannetaz 614.
Jolly 78, 89, 111, 127, 130.
Joly 316, 382, 387.
Joule 478, 487, 496, 498, 571.
Joule u. Playfair 89.

K.

Kämtz 195.
Kelvin, Lord (Thomson, W.) 168, 533.
Kirchhoff 569, 675.
Klinkerfues 747.
Knoblauch 611, 635, 641, 642, 651, 668, 673, 675.
Kohlrausch, F. 43, 56, 63.
Kopp 59, 89, 94, 97, 98, 164, 326, 363, 365.
Kraffts 30.
Krönig 571.
Kundt 620.
Kundt u. Warburg 622.

L.

Lambert 10.
Lang, V. v. 614.
Langen u. Otto 543.
Langley 630, 651, 689.
Laplace 382.
Lauberau 539.
Lavoisier 442.
Lavoisier u. Laplace 49, 303, 396, 430.
Lebedeff 57.
Lecher 680.
Lees 611.
Lefèbre-Gineau 87.
Legrand 231.
Lehmann 150, 153, 539, 540.
Leidenfrost 226.
Lenoir 543.
Leslie 141, 635.
Levy 76.
Liebig 400.
Linde 282.
Linné 10.
List 759.
Lorenz 610.
Losschmidt 57, 589, 596.
Lüdin 353.
Lummer 680.
Lummer u. Kurlbaum 631.

Lummer u. Pringsheim 386.
Lundquist 616.
Louguinine 438.
Luz 32.

M.

Mach, E. 297.
Magnus 111, 125, 197, 198, 232, 265, 618, 661.
Mallard u. Le Chatelier 422.
Marek 14, 91, 137, 138.
Marek u. Chappuis 31.
Marignac 369, 450.
Mark 683.
Masson 384.
Masson u. Jamin 654.
Matern 739.
Mathiesen 56, 98.
Maxwell 523, 571, 587, 589, 622.
Mayer, T. 10, 347.
Mayer, J. R. 499, 516.
Mazeline 539.
Mc Leod 216.
Melloni 627, 635, 673.
Mendelejeff 111, 272.
Mercadier 681.
Meyer, O. E. 571, 592.
Meyer, V. 240, 241.
Michelson 680.
Miculescu 592.
Milthaler 355.
Mitscherlich 65, 141, 438.
Morin 567.
Mousson 169, 587.
Mouton 653.
Müller-Erzbach 595.
Müller, J. 51, 649.
Münchhausen, v. 350.
Muncke 89, 683.

N.

Naccari 355.
Nadejdine 273.
Natanson 238.
Natterer 259.
Neesen 313, 351.
Neumann 321, 349, 363, 608, 610.
Newkomen 558.
Newton 677.
Nöllner 753.

O.

Oettingen, v. 19.
Offer 175.
Olszewski 137, 277, 280.
Omodei 166.
Osborn, Reinolds 684, 753.
Ostwald 427.
Otto 544.

P.

Pambour 554.
Papin 204.
Pascal 9.
Paschen 673.
Pawlewski 273.
Pernet 9, 12, 14, 19, 26, 28, 36.
Pernter 736.
Person 395, 396.
Pettersson 396.
Pettersson u. Hedelius 354, 357.
Pfaff 683.
Pfaundler 131, 139, 177, 216, 235, 241, 307, 312, 323, 342, 350, 351, 428, 439, 447, 450, 454, 479, 573, 588, 595, 760.
Pfaundler u. Schneeg 180.
Pickering 450.
Pictet 180, 187, 274, 276, 408.
Pierre 89, 97.
Plücker 59, 230.
Plücker u. Geissler 86, 95, 165.
Poggendorff 230.
Poisson 506, 603.
Poncelet 567.
Pouillet 356, 675, 688.
Prevost 675.
Pulfrich 57.
Puluj 489.

Q.

Quintus Icilius 676.

R.

Ramsay u. Young 212, 219, 273.
Rankine 536, 554.
Raoult 182.
Rapp 351.
Réaumur 7.
Recknagel 43, 76, 111, 127.
Redtenbacher 571.
Régnault 11, 74, 78, 105, 108, 111, 125, 146, 197, 198, 204, 215, 222, 232, 243, 320, 348, 350, 356, 364, 367, 375, 396, 412, 419, 734.
Renon 32.
Rey, Jean 9.
Richter 710.
Rimmbach 33.
Rinaldini 10.
Ritter 286.
Robinson 721.
Röntgen 386, 611, 662.
Roozeboom 295.
Rosenthal 313.
Rosetti 89, 95.
Rowland 351, 592.
Rubens 673.
Rubner 743.
Rudberg 11, 19, 101—103, 111, 124, 164, 231.
Rüdorff 182, 461.
Rühlmann 536.
Rumford 88, 141, 327, 412, 430, 483.
Russner 100.
Rutherford 39.

S.

Sajotschewski 273.
Salleron 359.
Saussure 739.
Savary 558.
Scheel 91.
Schellen 52.
Schleiermacher 622.
Schmidt, J. 193.
Schneebeli 630, 646.
Schott 28, 78.
Schreinemaker 295.
Schrötter 499.
Schubert 736.

Schüller 367, 369.
Schuller u. Wartha 308, 434.
Schumann 651.
Schwaab 753.
Scott 721.
Sénarmont 611.
Siemens 517.
Six u. Bellani 40.
Soret 679.
Southern 193, 417.
Southern u. Pambour 412.
Stamo 350.
Stefan 571, 589, 621, 680.
Stirling 539.
Stohmann 434, 438.
Strecker 387.
Suermann 375.
Svanberg 630.

T.

Tait 684.
Than, v. 308, 434.
Thiesen 89, 91.
Thilorier 259.
Thomsen 369, 434, 445, 450, 473.
Thomson, J. 168, 427, 567.
Thomson, W. (Lord Kelvin) 11, 168, 498, 533, 567.
Töpler, Max 167.
Tollinger 463.
Tralles 88.
Tumlirz 181.
Tyndall 300, 479, 484, 486, 598, 611, 656, 652, 663, 670, 682.

U.

Ure 193.

V.

Valerius 440.
Van der Waals 98, 119.
Van't Hoff 183.
Velten 351.
Viviani 9.
Vogel, Fr. 753.
Volkmann 91.
Volta 753.
Voss 506.

W.

Walferdin 38, 41.
Wartmann 675.
Watt 193, 417, 563, 683.
Weber, L. 89.
Weber, H. F. 356, 616, 634, 680.
Weidmann 57.
Weidner 91.
Weinhold 131, 358.
Weisbach u. Hirn 385.
Wheatstone 631.
Wiebe 28, 211.
Wiebe u. Böttcher 138.
Wiedemann, E. 164, 375, 379, 420, 680.
Wiedemann u. Franz 607.
Wilhelmy 679.
Wilke 396.
William 169.
Winkelmann 354, 369, 430, 461, 616, 622.
Wollaston 212, 403.
Wroblewski, v. 277.
Wüllner 76, 220, 232, 234, 251, 350, 387.

Z.

Zeuner 530.
Ziegler 193.
Zöllner 684.

B. Sachregister.

A.

Absorptionsvermögen 675.
Absorptionswärme 445.
Adiabatische Compression 509—513.
„ Curve 593.
Aggregatzustände 149.
„ Theorie 592.
Alcarazzas 398.
Alkoholthermometer 43.
Ammoniakeismaschine 406.
Arbeit, Definition 476.
„ der Verdampfung 544.
„ und Wärme 476.
Aspirationshygrometer 736.
Athermanität 638.
Atmosphäre 713.
Ausdehnung, lineare 48.
„ cubische, 57, 98.
„ Anwendung 60.
„ der Krystalle 66.
„ der Flüssigkeiten 67.
„ scheinbare 69.
„ absolute 72.
„ der Gefässe 77.
„ des Wassers 85.
„ des Quecksilbers 72.
„ der Luft 100.
„ der Gase 101.
Ausdehnungscoëfficient 44.
Ausflussdilatometer 98.

B.

Barometerschwankungen 718.
Barometerstand, Variationen 718.
Barometrische Höhenmessung 716.
Beckmann's Gefrierapparat 184.
Bifilarhygrometer 740.
Bolometer 630.
Brechung der Wärmestrahlen 647.

C.

Calmen 724.
Calorescenz 663.
Calorie 297.
Calorifer, Andrew's 337.
Calorimeter 319.
Calorimetrie 296, 298.
Carnot's Lehrsatz 526.
Celsiusthermometer 7.
Chlorcalcium und Schnee 465.
Cirrus 746.
Compensationspendel 61.
Compensationsstreifen 62.
Condensation der Dämpfe 254.
„ der Gase 257.
Condensationshygrometer 733.
Condensationswärme 397.
Condensator 215, 563.
Congelator 405.
Continentalklima 704.
Convection 614.
Correctionsformel von Régnault-Pfaundler 333.
Correctionsmethoden, calorimetrische 326.
Cumulus 746.

D.

Dämpfe, spec. Gewicht 246.
Dampf, Definition 273.
„ gesättigter 189, 235.
„ ungesättigter, überhitzter 191.
Dampfcalorimeter 312.
„ Rosenthal's 313.
„ Neesen's 316.
„ Bunsen's 314.
„ Joly's 313.
Dampfdichte 236.
Dampfmaschine 555—567.
Destillation 256, 398.
Diathermanität 638.
„ der Gase und Dämpfe 656.
Differentialgasthermometer 139.
Differentialluftthermometer 141.
Diffusion 589.
„ der Wärmestrahlen 637.
Dilatometer 79.
Dissociation 246, 439, 587, 588.
Doppelgefässluftthermometer 140.
Dreiweghahn 105.
Dystektische Gemische 178.

E.

Effusion 589.
Eisapparate 400.
Eiscalorimeter 449.
„ von Lavoisier u. Laplace 303.
„ „ Bunsen 305.
Eispunkt am Thermometer 14.
„ zeitiger und deprimirter 26.
Emissions- und Absorptionsvermögen 675.
Enantiotropische Modification 153.
Endothermische Reactionen 427.
Energie 423.
Energiedifferenz 458.
Energiegleichungen 426.
Entropie 536.
Erhaltung der Energie 514.
Erkaltungsgesetz 677.
Erkaltungsmethode 347.
Erstarrungspunkt 150.
Erstarrungswärme 390.
Etalonthermometer 35.
Eutektische Gemische 178.
Exothermische Reactionen 427.

F.

Faden am Thermometer, Abtrennung 16.
„ am Thermometer, Verlängerung 17.
„ am Thermometer, vorstehender 32.
Farbe des Himmels 758.
Fehler des Thermometers wegen Druckes 31.
„ des Thermometers wegen vorstehenden Fadens 32.
„ des Thermometers wegen todten Ganges 33.
Feuchtigkeit 732.
Feuer 430.
Feuerkugeln 760.
Feuerzeug, pneumatisches 485.

Fieberthermometer 41.
Flamme 430.
Föhn 727.
Frostkante 287.
Fundamentalpunkte 5, 7, 11.

G.

Gase, spec. Gewicht 143.
„ spec. Wärme 370.
„ Condensation der 257.
„ Leitungsvermögen 617.
Gasmotor 539, 543.
Gasthermometer 121.
Gay-Lussac's Gesetz 112.
Gefriercurve 174.
Gefrierpunktsapparat 184.
Gefrierpunktserniedrigung 181.
Gefriertemperatur 174.
Gesammtwärme des Dampfes 408.
Geschwindigkeit der Gasmolecüle 585.
Gewicht, specifisches, der Gase 143.
Gewichtsdilatometer 98.
Gewichtsthermometer 80, 84.
Glaubersalz und Salzsäure 466.
Gleichgewicht, vollständiges und unvollständiges 288.
Gluth 430.
Grammcalorie 297.

H.

Haarhygrometer 739.
Hagel 752.
Hauptkante 287.
Hauptsatz, erster, der Wärmetheorie 514.
„ zweiter, der Wärmetheorie 526.
Heissluftmaschine 539.
Hochdruckmaschine 558.
Höfe 657.
Höhenmessung, barometrische 716.
Hygrometer 732.
Hypsometer 210.
Hypsometrisches Thermometer 37.

I.

Interferenz der Wärmestrahlen 673.
Irrlicht 759.
Isochimenen 703.
Isotheren 703.
Isothermen 117.

J.

Jahresisothermen 699.
Jahresschwankungen 697.
Jahreszeiten 691.
Jenaer Normalglas 28.

K.

Kältemischungen 461.
Kalibercorrection 16.
Kalibration 19.
Kalibrirapparate 18.
Kalibrirmethoden 19.
Kienruss 666.
Kilogrammcalorie 297.
Kinetische Gastheorie 572.
Kochsalz und Schnee 465.
Kohlensäure, Condensation 259.
Kohlenstoff, spec. Wärme 356.
Kreisprocess 523.
Kritische Temperatur 266.
„ Daten 273.
Kryohydrate 177, 293.
Kryophor 403.
Kühler 400.
Küstenklima 704.

L.

Lamellenmethode 616.
Land- und Seeklima 704.
Legirungen, leichtflüssige 163.
Lichtmühle 683.
Locatelli'sche Lampe 629.
Lösungen 173, 293.
Lösungswärme 444, 461.
Luft, Ausdehnung 100.
Luftfeuchtigkeit 741.
Lufttemperatur 690, 695, 698.
Luftthermometer 122.

M.

Manokryometer 173.
Mariotte-Gay-Lussac's Gesetz 115, 116.
Maximumthermometer 39, 40, 42.
Mechanisches Wärmeäquivalent 487, 497, 501.
Meteorsteine 760.
Mikroradiometer 634.
Minimumthermometer 39, 41, 42.
Mischungsmethode 317.
Mischungswärme 440.
Moussons 726.

N.

Nebel 745.
Nebelkante 287.
Neutralisationswärme 444.
Niederdruckmaschine 562.
Nimbus 747.
Nordlicht 760.
Normaltemperaturscala 136.
Normalthermometer 35.
Normalzustand der Gase 141.
Nullpunkt der Thermometerscala 25.
„ absoluter, der Temperatur 114.

O.

Oberfläche, Einfluss derselben auf die Wärmestrahlung 635, 637.
Ombrometer 748.

P.

Passatwinde 735.
Phase 288.
Phasenregel 287.
Psychrometer 735.
Pyknometer 87.
Pyrheliometer 688.
Pyrometer 53.
Pyrophor 438.

Q.

Quadrantenthermometer 64.
Quecksilber, Ausdehnung 72, 77, 81.
Quecksilbercalorimeter 340.
Quecksilberdämpfe, Spannkraft der 215.
Quecksilberthermometer 6.
„ Fehler desselben 14.

R.

Radiometer 683.
Radiomikrometer 634.
Radiophon 680.
Reduction der Gasvolumina 141.
Reductionsfactor eines Thermometers 30.
Regelation 595.
Regenbogen 754.
Regenmenge 748.
Regenmesser 748.
Reibungscoëfficient der Gase 591.
Reif 744.
Reifkante 287.
Rekrystallisation 595.
Relative Wärme 299.
Rostpendel 61.
Rumford's Kunstgriff 327.

S.

Sättigungscurve 174.
Sättigungsdeficit 742.
Sättigungstemperatur 174.
Säulenmethode 616.
Salpetersaures Ammoniak 463.
Scalendilatometer 99.
Schalenkreuz, Robinson's 721.
Schleuderpsychrometer 736.
Schmelzkante 287.
Schmelzpunkt 150.
„ Abhängigkeit vom Drucke 168, 567.
„ Tabelle 159.
Schmelzwärme 390.
Schnee 751.
Schwefelsäure und Schnee 454.
„ Verdünnungswärme 450.
Sicherheitslampe 600.
Sicherheitsventil 203.
Sieden 200.
Siedepunkt 200.
„ absoluter 272.
„ am Thermometer 11, 26, 27.
„ des Wassers bei verschiedenem Druck 211.
„ verschiedener Flüssigkeiten 224.
Siedeverzug 226.
Sirocco 727.
Sixthermometer 40.
Solarconstante 689.
Sonnenwärme 688.
Spannkraft 186.
„ des Wasserdampfes 206.
„ des Quecksilberdampfes 215.
„ verschiedener Flüssigkeiten 217.
Spannungscoëfficient 107.
Specifische Wärme 299.
„ „ des Wassers 349.
„ „ der Gase 370, 375.
„ „ der Dämpfe 419.
Steinsalz, Diathermanität 640, 656.
Sternschnuppen 760.
Stoffe (Phasenregel) 288.
Stratus 746.
Stromcalorimeter 342.
Stürme 731.

T.

Tagesschwankung 697.
Temperatur 3.
" tiefste erreichte 282.
Temperaturfläche 286.
Temperaturscala 136.
" absolute 533.
Temperaturvertheilung in den Meeren 709.
Thau 744.
Thaukante 287.
Thaupunkt 733.
Thermochemische Beziehungen 426.
" Grundsätze 428.
Thermochrose 654.
Thermometer, Geschichtliches 9.
" abgekürztes 37.
" metastatisches 38.
" zu besonderen Zwecken 35.
" Alkohol 43.
" Luft- 122.
" Quecksilber- 6.
Thermometerscalen 8, 10, 31.
Thermomultiplicator 627.
Toluolthermometer 43.
Tornados 731.
Transfusion 589.
Triplexkante 287.
Triplexpunkt 292.
Tromben 731.

U.

Ueberhitzung 226.
Uebersättigung 180.
Umkehrbare und nicht umkehrbare Processe 517.
Universalthermometer 36.
Unterkühlung 153, 180.

V.

Verbindungswärme 471.
Verbrennungspunkt 438.
Verbrennungstemperatur 438.
Verbrennungswärme 430, 435, 436, 440, 468.
Verdampfung 185.
Verdampfungswärme 397.
Verdrängungsmethode 240.
Verdünnungswärme 444.
Verflüssigung der Gase 274, 282.
Volumänderung beim Schmelzen 164.

W.

Wärme durch Compression 485—494.
" durch Stoss und Reibung 479, 487, 493.
" Wesen derselben 570.
Wärmeäquivalent, mechanisches 487, 497, 501.
Wärmecapacität 299.
Wärmeeinheit 296.
Wärmegewicht 530.
Wärmegrad 3.
Wärmeinhalt 424.
Wärmeleitung 597.
" der Flüssigkeiten 614.
" " Gase und Dämpfe 617.
" " Krystalle 612.
Wärmeleitungsvermögen 601, 606.
" inneres und äusseres 603.
" Tabelle 611.
Wärmemenge 296.
Wärmespectrum 639.
Wärmestrahlung 624.
Wärmestrahlungsvermögen 634.
Wärmetönung 427.
Wasser, Ausdehnung 85.
" Dichtemaximum 85.
" spec. Wärme 349.
Wassercalorimeter 317.
Wasserhammer 227.
Wasserhosen 732.
Wasserstoffthermometer 136.
Wasserthermometer 85, 86.
Werkinhalt 424.
Winddrehung 729.
Winde 720.
Wirbel 731.
Wolken 745.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Dr. J. Frick's

Physikalische Technik

speciell Anleitung zur Ausführung physikalischer Demonstrationen und zur Herstellung von physikalischen Demonstrations-Apparaten mit möglichst einfachen Mitteln.

Sechste umgearbeitete und vermehrte Auflage von

Dr. Otto Lehmann,

Professor der Physik an der technischen Hochschule in Karlsruhe.

Zwei Bände. Mit 1724 eingedruckten Holzstichen und drei Tafeln. gr. 8. Preis zus. geh. 35 *M.*, geb. 39 *M.*

Dr. Joh. Müller's

Grundriss der Physik

mit besonderer Berücksichtigung von Molekularphysik, Elektrotechnik und Meteorologie

für die oberen Klassen von Mittelschulen, sowie für den elementaren Unterricht an Hochschulen und zum Selbstunterrichte bearbeitet

von **Prof. Dr. O. Lehmann,**

Grossh. Bad. Hofrath, Ritter des Zähringer Löwenordens I. Klasse, Direktor des physikalischen Instituts der technischen Hochschule in Karlsruhe.

Vierzehnte völlig umgearbeitete Auflage. Mit 810 Abbildungen und zwei Tafeln. gr. 8. Preis geh. 7,50 *M.*, geb. 8 *M.*

Elektricität und Licht.

Einführung in die messende Elektricitätslehre und Photometrie

von **Dr. O. Lehmann,**

Grossh. Bad. Hofrath und Professor an der technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit 220 Holzstichen und 3 Tafeln. gr. 8. geh. Preis 7 *M.*

Physikalisches Praktikum

mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden von

Eilhard Wiedemann und Hermann Ebert.

Dritte verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 316 Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 9 *M.*, geb. 10 *M.*

Das Licht.

Sechs Vorlesungen

von **John Tyndall.**

Autorisirte deutsche Ausgabe bearbeitet von

Clara Wiedemann.

Mit einem Vorwort von G. Wiedemann.

Zweite Auflage. Mit einem Portrait von Thomas Young und 57 Holzstichen. 8. Preis geh. 6 *M.*, geb. 7,50 *M.*

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Die Lehre von der Elektricität

von **Gustav Wiedemann.**

Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage in fünf Bänden.

Zugleich als **vierte** Auflage der Lehre vom Galvanismus und Elektromagnetismus.

Erster Band. Mit 298 Holzstichen und 2 Tafeln. gr. 8. Preis geh. 26 M., geb. 28 M. — **Zweiter Band.** Mit 163 Holzstichen und 1 Tafel. gr. 8. Preis geh. 28 M., geb. 30 M. — **Dritter Band.** Mit 320 Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 28 M., geb. 30 M. — **Vierter Band.** Mit 269 Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 32 M., geb. 34 M.

(Fortsetzung befindet sich unter der Presse.)

Die Lehre von den Tonempfindungen,

als physiologische Grundlage für die Theorie der Musik.

Von **Hermann von Helmholtz.**

Fünfte Ausgabe. Mit dem Bildniss des Verfassers und 66 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 12 M., geb. 14 M.

Vorträge und Reden

von **Hermann von Helmholtz.**

Vierte Auflage.

Mit dem Bildniss des Verfassers und zahlreichen eingedruckten Holzstichen. **Zwei Bände.** gr. 8. Preis pro Band geh. 8 M., geb. 9 M. 50 ₰

Die Gletscher der Alpen

von **John Tyndall, F. R. S.**

Autorisirte deutsche Ausgabe.

Mit einem Vorwort von **Gustav Wiedemann.**

Mit Abbild. u. 1 farb. Spectraltafel. gr. 8. Preis geh. 10 M., geb. 11 M.

Die Wärme

betrachtet als eine Art der Bewegung von

John Tyndall,

Professor der Physik an der Royal Institution zu London.

Autorisirte deutsche Ausgabe bearbeitet von **Anna von Helmholtz** und **Clara Wiedemann** nach der achten Auflage des Originals.

Vierte vermehrte Auflage. Mit 125 Holzstichen und einer Tafel. 8. Preis geh. 12 M., in Halbfranz geb. 13 M. 50 ₰

Der Schall

von **John Tyndall, D. C. L., L. L. D., F. R. S.,**

Professor der Physik an der Royal Institution von Gross-Britannien.

Autorisirte deutsche Ausgabe nach der **sechsten** englischen **Auflage** des Originals bearbeitet von

A. v. Helmholtz und **Cl. Wiedemann.**

Dritte Auflage. Mit 204 Holzstichen. 8. Preis geh. 10 M., geb. 11,50 M.

Kruis

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Müller, Johann Heinrich Jacob, / Lummer, Otto, / Pouillet, Claude Servais Mathias,

Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie in drei Bänden

Bd.: 2,2

1898

Phys.g. 303 lk-2,2
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11880891-0